



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

**Design de compostos oxometálicos e estudo das
suas propriedades catalíticas em reações de
oxidação**

Sónia Mafalda Ferreira Figueiredo

**Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Química
Especialidade de Química Inorgânica**

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Doutor André Duarte Lopes

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves

2012

Design de compostos oxometálicos e estudo das suas propriedades catalíticas em reações de oxidação

Declaração de autoria de trabalho

Declaro ser a autora deste trabalho, que é original e inédito. Os autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.

“Copyright” em nome de Sónia Mafalda Ferreira Figueiredo, Universidade do Algarve, “A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

Dedico este trabalho ao meu avô, Luís Ferreira.

Agradecimentos

Certa de que este não é um fim, mas apenas um até já nesta caminhada pessoal e científica, não quero deixar de expressar o meu agradecimento sincero e profundo a todos aqueles que me apoiaram neste percurso e contribuíram para mais este meu crescimento. Um bem-haja a todos!

Agradeço, particularmente, a algumas pessoas:

Ao Professor André Lopes e à Professora Isabel Gonçalves, os meus professorinhos, o meu maior agradecimento por todo o conhecimento e sabedoria transmitidos ao longo do curso de Doutoramento, bem como por toda a amizade, apoio incondicional e compreensão que sempre demonstraram.

Ao CIQA e ao Departamento de Química e Farmácia da Universidade do Algarve, ao CICECO e Departamento de Química da Universidade de Aveiro, por me terem disponibilizado todas as condições necessárias à realização deste trabalho. À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/45116/2008) e pelos subsídios concedidos.

À Doutora Anabela Valente e Doutora Patrícia Neves, ao Doutor Martyn Pillinger e ao Doutor Filipe Paz (Universidade de Aveiro) pela ajuda e apoio disponibilizados nos estudos catalíticos, nos EXAFS e estudos de adsorção de azoto e nos estudos de cristalografia (DRX), respetivamente. Ao Doutor João Lourenço pelos conhecimentos transmitidos nos estudos catalíticos realizados na Universidade do Algarve.

À Sandrinha e à Márcia pelos primeiros passos que dei na Universidade de Aveiro e na Universidade do Algarve, respetivamente, bem como pela amizade que daí resultou. Agradeço também à Anita (Universidade de Aveiro) por todos os passos seguintes e pela amizade. Nunca vos esquecerei amigas!

Aos Professores Ana Costa, José Moreira, Américo Lemos, João Lourenço por todo o apoio e por todas as dúvidas esclarecidas, mas principalmente pelos bons momentos passados ao almoço. Ao Rúben, que também faz parte deste grupo!

À Professora Violantina Hilário, a minha Chefinha, do Agrupamento de Escolas José Belchior Viegas, por todo o apoio, amizade e confiança transmitidas ao longo destes anos. Obrigada ainda pelos horários que permitiram a conciliação dos meus sonhos pessoais e profissionais!

Aos meus pais, agradeço pelo amor incondicional, pelo apoio e coragem que sempre me transmitiram. Sem vocês não seria quem sou hoje!

Ao meu mais que tudo, Paulo Lopes, pelo amor, compreensão, dedicação e apoio ao longo da nossa vida a dois. A minha vida sem ti seria uma reação química incompleta! À nossa Mafaldinha que, apesar de ainda vir a caminho, vai ser a luz dos nossos olhos!

Ao meu Amiguinho (lá de cima)! O que seria de mim sem a fé que tenho em Ti!

Palavras chave

molibdênio, oxocomplexos, carbonilos, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, oxidação catalítica, epoxidação.

Resumo

A presente dissertação tem como objetivo principal contribuir para um maior conhecimento e compreensão das propriedades catalíticas de sistemas baseados em metais de transição com estado de oxidação elevado. O trabalho desenvolvido englobou a síntese e a caracterização de novos compostos de molibdênio, tendo como ponto de partida a síntese de *cis*-dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ ($n = 1$ ou 2 , conforme ligandos bidentados ou monodentados, respetivamente) a partir dos precursores MoO_2Cl_2 , MoO_3 e Na_2MoO_4 com ligandos como dimetilformamida (DMF), tris(benzimidazolil)metano ($\text{HC}(\text{bim})_3$). Os compostos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (Capítulo 2) e $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$, BF_4 e PF_6) (Capítulo 3) foram testados como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas, em fase heterogénea. O primeiro foi imobilizado no suporte MCM-41 enquanto os últimos foram heterogeneizados com recurso a líquidos iónicos - $[\text{BMIM}]\text{Y}$ e $[\text{BMPy}]\text{Y}$ ($\text{BIM} = 1$ -*n*-butil-3-metilimidazólio, $\text{BMPy} = 1$ -*n*-butil-3-metilpiridina; $\text{Y} = \text{BF}_4$ ou PF_6), como estratégia alternativa à heterogeneização dos catalisadores homogéneos.

Por outro lado, aprofundou-se também a epoxidação de olefinas em fase homogénea e, para isso, sintetizaram-se os compostos $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ ($\text{HC}(\text{pz})_3 = \text{tris}(1\text{-pirazoli})\text{metano}$), $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ ($\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3 = \text{tris}(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil})\text{metano}$) (Capítulo 4) e $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ ($\text{BPM} = \text{bis}(\text{pirazolil})\text{metano}$) (Capítulo 5) a partir do material de partida $\text{Mo}(\text{CO})_6$. A descarbonilação oxidativa destes compostos, com TBHP, originaram estruturas cristalinas do tipo dioxo- μ -oxo, $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, e oxidiperoxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$, respetivamente. Obtiveram-se os mesmos produtos *in situ* durante as respetivas reações catalíticas. Todos os compostos foram utilizados como catalisadores ou pré-catalisadores na epoxidação de olefinas, com bons resultados.

Por fim e, tendo em conta o crescente interesse em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em óxidos de molibdênio, sintetizou-se o composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ ($\text{pypzEA} = \text{etil}[(3\text{-piridin-2-il})\text{-1H-pirazol-1-il}]\text{acetato}$) o qual, ao reagir com água, originou o material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ ($\text{HpypzA} = [3\text{-}(3\text{-piridin-2-il})\text{-1H-pirazol-1-il}]\text{acetato}$) (Capítulo 6). A estrutura deste último composto foi resolvida

por difração de monocristal e de raio-X de pós, em conjunto com a informação proveniente de técnicas como FT-IR, RMN ^{13}C CP/MAS e análise elementar. Este material híbrido apresenta um bom desempenho catalítico quando o TBHP é usado como oxidante e continua estável e a comportar-se como um catalisador heterogéneo mesmo após sofrer testes de reciclagem e de filtração. Ainda durante este estudo constatou-se que a reação oxidativa do material de partida, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$, com TBHP, originou o oxo(diperoxo)complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzEA})$ e o complexo octamérico $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{pypzEA})_4]$ obtido previamente pela descarbonilação oxidativa do $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pypzEA})$.

Todos os catalisadores ou precursores de espécies ativas foram analisados por técnicas de caracterização comuns (AE, FT-IR, Raman, ATR, ^1H RMN) bem como por técnicas de caracterização do estado sólido (EXAFS, DRX de pós e de cristal único, ^{13}C e ^{29}Si RMN CP MAS). Os compostos com propriedades catalíticas e pré-catalíticas promissoras foram estudados nas reações catalíticas de epoxidação de diversas olefinas, nomeadamente, *cis*-cicloocteno, 1-octeno, *trans*-2-octeno, α -pineno, (R)-(+)-limoneno, estireno, norborneno, entre outras.

Keywords

molybdenum, oxocomplexes, carbonyls, hybrid organic-inorganic materials, catalytic oxidation, epoxidation.

Abstract

The aim of this thesis is to contribute to a better knowledge and understanding of the catalytic properties of systems based on transition metals in high oxidation states. The work involved the synthesis and characterization of novel compounds of molybdenum, taking as a starting point the synthesis of *cis*-dioxo type complexes $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$ ($n = 1$ or 2 as monodentate or bidentate ligands, respectively) from precursors MoO_2Cl_2 , MoO_3 and Na_2MoO_4 , and ligands such as dimethylformamide (DMF) and tris(benzimidazolyl)methane ($\text{HC}(\text{bim})_3$). The compounds $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (Chapter 2) and $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$, BF_4 and PF_6) (Chapter 3) were tested as catalyst precursors in olefin epoxidation in heterogeneous phase. The first was heterogenized on an MCM-41 mesoporous silica support while the latter was immobilized in ionic liquids - $[\text{BMIM}]\text{Y}$ and $[\text{BMPy}]\text{Y}$ ($\text{BMIM} = 1$ -*n*-butyl-3-methylimidazolium, $\text{BMPy} = 1$ -*n*-butyl-3-methylpyridine, $\text{Y} = \text{BF}_4$ or PF_6), as an alternative strategy to heterogenization of homogeneous catalysts.

The work also encompassed the epoxidation of olefins in homogeneous phase and, therefore, the compounds $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ ($\text{HC}(\text{pz})_3 = \text{tris}(1\text{-pyrazolyl})\text{methane}$), $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ ($\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3 = \text{tris}(3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl})\text{methane}$) (Chapter 4) and $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ ($\text{BPM} = \text{bis}(\text{pyrazolyl})\text{methane}$) (Chapter 5) were synthesized, using $\text{Mo}(\text{CO})_6$ as starting material. The oxidative decarbonylation of these compounds with *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) gave crystalline structures of the type dioxo- μ -oxo, $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ and $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, and oxidiperoxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$, respectively. The same products were obtained *in situ* during the respective catalytic reactions. All compounds were used as catalysts or pre-catalysts in the epoxidation of olefins with good results. Finally, and given the growing interest in hybrid organic-inorganic materials based on molybdenum oxides, the compound $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ ($\text{pypzEA} = \text{ethyl}[(3\text{-pyridin-2-yl})\text{-1H-pyrazol-1-yl}]\text{acetate}$) was synthesized, which upon reaction with water gave the hybrid material $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ ($\text{HpypzA} = [3\text{-pyridinium-2-yl})\text{-1H-pyrazol-1-yl}]\text{acetate}$) (Chapter 6). The structure of the latter compound was solved by powder and single crystal X-ray diffraction (XRD) in conjunction with information derived from techniques such as FT-IR, ^{13}C CP/MAS NMR and elemental analysis (EA). This hybrid material

revealed good catalytic performance when TBHP was used as the oxidant and remains stable, behaving as a heterogeneous catalyst even after undergoing recycling and filtration tests. Also during this study it was found that the oxidative reaction of the starting material, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$, with TBHP afforded the oxo(diperoxo) complex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzEA})$ and the octanuclear complex $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{pypzEA})_4]$, previously obtained by oxidative decarbonylation of $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pypzEA})$. All catalyst precursors or active species were analyzed by common characterization techniques (EA, FT-IR, Raman, ATR, ^1H NMR) as well as more specialized solid state methods (EXAFS, powder and single crystal XRD, ^{13}C and ^{29}Si CP/MAS NMR). The catalytic properties of the compounds were studied in the epoxidation of various olefins, including *cis*-cyclooctene, 1-octene, *trans*-2-octene, α -pinene, (R)-(+)-limonene, styrene, norbornene, among others.

“O homem torna-se muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma determinada coisa, é possível que acabe por me tornar realmente incapaz de a fazer. Pelo contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo.”

(Mahatma Gandhi)

Índice

Artigos em revistas científicas que resultaram deste trabalho	19
Lista de Abreviaturas e Símbolos	21
Ligandos.....	21
Outros	21
Capítulo 1. Introdução Geral	25
1.1. Os complexos de molibdénio.....	27
1.1.1. Dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ou MoO_2L_2	27
Características gerais	27
Síntese.....	30
Aplicações em catálise oxidativa e estudos mecanísticos	38
1.1.2. Oxo(diperoxo) complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$	41
Estudos mecanísticos.....	42
1.1.3. Complexos carbonilo do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ e $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$	45
1.1.4. Novos materiais sintetizados a partir de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ (L=ligandos bidentados de azoto) em H_2O	48
1.2. A importância da epoxidação catalítica de olefinas	56
1.3. A catálise.....	58
1.3.1. Catálise oxidativa	59
1.3.2. Catálise homogénea versus catálise heterogénea.....	59
1.3.3. Heterogeneização de catalisadores homogéneos.....	60
Heterogeneização de catalisadores homogéneos em materiais mesoporosos	62
Aplicações em catálise oxidativa	63
1.3.4. Heterogeneização de catalisadores homogéneos com Líquidos Iónicos - suas propriedades físico-químicas.....	70
Aplicações em catálise oxidativa.....	71
1.4. Referências	80
Capítulo 2. Epoxidação de olefinas catalisadas pelo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (DMF = dimetilformamida) em fase homogénea e imobilizado em MCM-41	87
2.1. Introdução	89
2.2. Resultados e Discussão	91
Preparação dos complexos	91
Preparação dos catalisadores heterogéneos	91
Estudos catalíticos.....	100
2.3. Conclusões.....	109
2.4. Parte Experimental	110
Materiais e métodos	110
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1)	113

Mo-MCM-41	113
Reações de oxidação catalítica.....	114
2.5. Referências	115
Capítulo 3. Epoxidação catalítica de olefinas com dioxocomplexos de Mo(VI) catiónicos em líquidos iônicos	117
3.1. Introdução	119
3.2. Resultados e Discussão	120
Preparação dos complexos	120
Estudos catalíticos.....	124
3.3. Conclusões.....	133
3.4. Parte Experimental	133
Materiais e métodos	133
Tris(benzimidazolil)metano (HC(bim) ₃)	134
[MoO ₂ (HC(bim) ₃)]Cl (1).....	134
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]X (X = BF ₄ (2), PF ₆ (3)).....	135
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]BF ₄ (2).....	135
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]PF ₆ (3).....	135
Reações de oxidação catalíticas.....	136
3.5. Referências	137
Capítulo 4. Complexos do tipo Mo(CO)₃L [L = TPM e T(3,5-diMe)PM] [TPM = tris(pirazolil)metano e T(3,5-diMe)PM = tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano] como precursores na epoxidação de olefinas.....	139
4.1. Introdução.....	141
4.2. Resultados e Discussão	144
Preparação do catalisador.....	144
Descrição da estrutura cristalina de [{MoO ₂ (HC(3,5-Me ₂ pz) ₃)} ₂ (μ ₂ -O)][Mo ₆ O ₁₉]·3CH ₃ CN (3).....	148
Epoxidação catalítica do <i>cis</i> -cicloocteno.....	151
4.3. Conclusões.....	161
4.4. Parte Experimental	162
Materiais e métodos	162
Tris(1-pirazolil)metano (HC(pz) ₃).....	163
Procedimento geral para as preparações de Mo(CO) ₃ L (L = (pz) ₃ ou HC(3,5-Me ₂ pz) ₃).....	163
Síntese de [{MoO ₂ (HC(3,5-Me ₂ pz) ₃)} ₂ (μ ₂ -O)][Mo ₆ O ₁₉] (3)	164
Síntese de [{MoO ₂ (HC(pz) ₃)} ₂ (μ ₂ -O)][Mo ₆ O ₁₉] (4)	164
DRX de monocristal de [{MoO ₂ (HC(3,5-Me ₂ pz) ₃)} ₂ (μ ₂ -O)][Mo ₆ O ₁₉]·3(CH ₃ CN).....	165

Epoxidação catalítica de olefinas	167
4.5. Referências	168
Capítulo 5. Complexos do tipo Mo(CO)₄(BPM) [BPM = bis(pirazolil)metano] como precursores na epoxidação de olefinas	171
5.1. Introdução.....	173
5.2. Resultados e Discussão.....	174
Síntese do precursor catalítico <i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (BPM) (1)	174
Epoxidação catalítica de olefinas	174
Descrição da estrutura cristalina de MoO(O ₂) ₂ (BPM) (2)	186
5.3. Conclusões.....	189
5.4. Parte Experimental.....	190
Materiais e métodos	190
Síntese de bis(pirazolil)metano (BPM).....	191
Síntese de <i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (BPM) (1)	191
Síntese de MoO(O ₂) ₂ (BPM) (2)	192
Cristalografia raios-X do complexo MoO(O ₂) ₂ (BPM) (2).....	192
Epoxidação catalítica de olefinas	194
5.5. Referências.....	195
Capítulo 6. Síntese e elucidação estrutural do material híbrido [Mo₂O₆(HpyzA)]_n (HpyzA = [3-(piridin-2-il)-1H-pirazol-1-il]acetato) como catalisador heterogêneo na epoxidação de olefinas	199
6.1. Introdução.....	201
6.2. Resultados e Discussão.....	205
Preparação dos complexos	205
Descrição da estrutura cristalina	209
Epoxidação catalítica do <i>cis</i> -cicloocteno.....	216
6.3. Conclusões.....	225
6.4. Parte Experimental.....	226
Materiais e métodos	226
MoO ₂ Cl ₂ (pypzEA) (1)	227
[Mo ₂ O ₆ (HpyzA)] (2)	227
MoO(O ₂) ₂ (pypzEA) (3)	228
[Mo ₈ O ₂₄ (pypzEA) ₄] (4).....	228
Estudos de difração de raios-X	229
Epoxidação catalíticas de olefinas	237
6.5. Referências.....	239
Capítulo 7. Considerações Finais	243

Capítulo 8. Técnicas de síntese, caracterização e catálise	249
8.1. Técnicas experimentais	251
Linhas de vácuo/azoto.....	251
Secagem de Solventes.....	251
Métodos de síntese	251
Refluxo	251
Microondas	251
8.2. Técnicas de Caracterização	254
Análise Química Elementar	254
Difração de raios-X.....	254
Difração de raios-X de pós (DRXP)	255
Difração de raios-X de monocristal	255
Estudos de adsorção de azoto.....	256
Espectroscopia de Infravermelho.....	259
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	260
Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)	261
Espectroscopia de Raman	261
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	261
Espectroscopia de RMN de Líquidos.....	261
Espectroscopia de RMN de Estado Sólido	262
Espectroscopia de Absorção de Raios-X: XAS (“X-Ray Absorption Spectroscopy”).....	263
Microscopia eletrónica	267
Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	268
Ensaio Catalítico	268
Fórmulas de cálculo de grandezas referidas ao longo do trabalho respeitantes à catálise	270
8.3. Referências.....	271

Artigos em revistas científicas que resultaram deste trabalho

Figueiredo, S.; Monteiro, B.; Balula, S. S.; Gago, S.; Grosso, C.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Lourenço, J. P.; Gonçalves, I. S.; Comparison of liquid-phase olefin epoxidation catalysed by dichlorobis(dimethylformamide)dioxomolybdenum(VI) in homogeneous phase and grafted onto MCM-41. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 297, 110-117.

Figueiredo, S.; Neves, P.; Gago, S.; Pereira, C. C. L.; Lemos, A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; Catalytic epoxidation and sulfoxidation activity of a dioxomolibdenum(VI) complex bearing achiral tetradentate oxazoline ligand. *Catal. Lett.* **2009**, 132, 94-103.

Figueiredo, S.; Gago, S.; Balula, S. S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Catalytic olefin epoxidation with cationic molybdenum(VI) cis-dioxo complexes and ionic liquids. *Appl. Catal. A: Gen* **2010**, 372, 67-72.

Figueiredo, S.; Amarante, T. R.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Paz, F. A. A.; 4,4' – di-tert-butyl-2,2' -bipyridine. *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, o2047.

Figueiredo, S.; Fernandes, J. A.; Gomes, A. C.; Gago, S.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Gonçalves, I. S.; Paz, F. A. A.; Tripyridinium cis-tetrachloridodioxidomolybdate(VI) chloride. *Acta Crystallogr.* **2010**, E66, m862–m863.

Figueiredo, S.; Fernandes, J. A.; Gomes, A. C.; Gago, S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Gonçalves, I. S.; Paz, F. A. A.; Tetrapyridinium μ -oxido-di- μ -sulfato-bis[chloridodioxidomolybdate(VI)]. *Acta Crystallogr.* **2010**, E66, m1005–m1006.

Figueiredo, S.; Gomes, A. C.; Neves, P.; Amarante, T. R.; Paz, F. A. A.; Soares, R.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Synthesis, structural elucidation, and application of a pyrazolylpyridine molybdenum oxide composite as a heterogeneous catalyst for olefin epoxidation. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8629-8635.

Figueiredo, S.; Gomes, A. C.; Fernandes, J. A.; Paz, F. A. A.; Lopes, A. D.; Lourenço, J. P.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Bis(pyrazolyl)methanetetracarbonylmolybdenum(0) as a catalyst precursor for olefin epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 723, 56-64.

Figueiredo, S.; Gomes, A. C.; Neves, P.; Fernandes, J. A.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Tris(pyrazolyl)methane molybdenum tricarbonyl complexes as a catalyst precursors for olefin epoxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* In press.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Ligandos

Acac	Acetilacetato
Bipy	2,2'-bipiridina
^t BuBipy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipiridina
Bipym	Bipiridimidina
BBM	Bis(benzimidazolil)metano
BPM	Bis(pirazolil)metano
Cp	Ciclopentadienilo
DAB	Diazabutadieno
DEF	<i>N,N'</i> -dietilformamida
DMA	<i>N,N'</i> -dimetilacetamida
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMPA	<i>N,N'</i> -dimetilpropionamida
HC(bim) ₃	Tris(benzimidazolil)metano
Py	Piridina
Pypz	Pirazolilpiridina
PypzEA	Etil[3-(piridin-2-il)-1 <i>H</i> -pirazole]acetato
TPM	Tris(pirazolil)metano
T(3,5-Me)PM	Tris(3,5-dimetil)pirazolilmetano

Outros

AE	Análise elementar
assim	vibração assimétrica
bdmim	1-butil-2,3-dimetil-imidazólio
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborato
bmim	1-butil-3-metilimidazólio
bmpy	<i>N</i> -butil-3-metilpiridíneo
br	banda larga em RMN, FT-IR ou Raman (de <i>broad</i>)
Bu	Butil
CCD	de <i>charge-coupled device</i>
CHP	Hidroperóxido de cumeno
CP	Polarização cruzada
Cy	<i>cis</i> -cicloocteno
CyO	1,2-epoxicicloocteno
d	duplete em RMN
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	Diclorometano
DFT	Teoria funcional da densidade (de <i>density functional theory</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento (de <i>differential scanning calorimetry</i>)
dt	duplo tripleto

EB	Etilbenzeno
EBHP	Hidroperóxido de etilbenzeno
EDS	Espetroscopia de dispersão de energia de raios-X
EO	Óxido de etileno
Et	Etilo
EtOH	Etanol
EXAFS	de <i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
FID	Detetor de ionização de chama
FT-IR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FT-IR ATR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa com deteção por espectroscopia de massa
Hex	Hexano
H ₂ O ₂ aq	solução aquosa 30 (v/v) % de peróxido de hidrogénio
H ₂ O ₂ ureia	Peróxido de hidrogénio em ureia 97%
ICP-OES	Espetrofotometria de emissão atómica com plasma induzido
IUPAC	de <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LI	Líquido Iónico
m	banda média (FT-IR) ou múltiplo (em RMN)
MAS	rotação segundo o ângulo mágico (de <i>magic angle spinning</i>)
MCM	de <i>Mobil Crystalline Materials</i>
Me	Metilo
MeCN	Acetonitrilo
MeNO	Nitrometano
MTO	Metiltrióxido de rênio
MW	radiação de microondas
NAS	sem solvente adicional (de <i>no additional solvent</i>)
OB	óleo de banho termostizado
PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato
Ph	Fenilo
PO	Óxido de propileno
ppm	partes por milhão
Prop	Propilo
PSD	distribuição de tamanho dos poros
q	Quarteto em RMN
r.t.	temperatura ambiente
RMN	Ressonância magnética nuclear
rtIL	Líquido iónico à temperatura ambiente
s	Banda forte (em Ft-IR/Raman) ou singuleto (em RMN)
S _{BET}	área superficial determinada de acordo com o modelo BET
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (de <i>scanning electron microscopy</i>)
sh	de <i>shouder</i> , ombro (FT-IR/Raman)
sim	vibração simétrica
t	triplete (em RMN) ou tempo/instante
TBHPaq	solução aquosa 10 (m/m)% de hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo
TBHPdec	solução 5.5 M hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo em decano

TBOH	<i>tert</i> -butanol
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
td	triplo duplete (RMN)
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão (de <i>transmission electron microscopy</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (de <i>termogravimetric analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TON	<i>Turnover number</i>
TPH	Tereftalato
UHP	Peróxido de hidrogénio em ureia
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível
vs	de <i>very strong</i> , banda forte (FT-IR, Raman)
w	de <i>weak</i> , banda fraca (FT-IR/Raman)
XANES	de <i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X
XRDP	Difração de raios-X de pós
δ	desvio químico (RMN) ou vibração de deformação no plano em espectroscopia vibracional
ε	constante dielétrica
ε'	Factor de perdas dielétricas
Θ	ângulo de difração em DRX
λ	Comprimento de onda
ν	Vibração ou número de onda (frequência) (FT-IR/Raman)

Capítulo 1. Introdução Geral

Capítulo 1. Introdução Geral	25
1.1. Os complexos de molibdénio.....	27
1.1.1. Dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ou MoO_2L_2	27
Características gerais	27
Síntese	30
Aplicações em catálise oxidativa e estudos mecanísticos	38
1.1.2. Oxo(diperoxo) complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$	41
Estudos mecanísticos.....	42
1.1.3. Complexos carbonilo do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ e $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$	45
1.1.4. Novos materiais sintetizados a partir de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ (L=ligandos bidentados de azoto) em H_2O	48
1.2. A importância da epoxidação catalítica de olefinas	56
1.3. A catálise	58
1.3.1. Catálise oxidativa	59
1.3.2. Catálise homogénea versus catálise heterogénea.....	59
1.3.3. Heterogeneização de catalisadores homogéneos.....	60
Heterogeneização de catalisadores homogéneos em materiais mesoporosos	62
Aplicações em catálise oxidativa	63
1.3.4. Heterogeneização de catalisadores homogéneos com Líquidos Iónicos - suas propriedades físico-químicas.....	70
Aplicações em catálise oxidativa.....	71
1.4. Referências	80

1.1. Os complexos de molibdénio

A química organometálica é uma área interdisciplinar que tem avançado juntamente com a química orgânica, inorgânica e físico-química. O interesse nesta área está associado às suas diversas aplicações que vão desde a catálise em indústrias petroquímicas, farmacêuticas entre outras, passando pelas ciências biológicas e pela síntese orgânica¹. Um dos metais de transição que se tem destacado nesta química é o molibdénio. Os compostos de molibdénio são bastante usados na indústria como catalisadores em diversas aplicações, entre elas, epoxidação de olefinas, metátese, hidrossulfurização, hidroformilação e foto-oxidação. A presença deste elemento é também crucial em enzimas uma vez que é responsável tanto pelo crescimento e saúde de organismos vivos, quanto pelo ciclo de elementos como nitrogénio, oxigénio e carbono².

Tendo em conta estas características, o molibdénio apresenta-se como um elemento fascinante e versátil, como poucos outros elementos da Tabela Periódica. Localiza-se no Grupo 6 e Período 5 da Tabela Periódica, e possui estados de oxidação que variam entre 0 e VI e números de coordenação entre 4 e 8, como por exemplo, MoO_2Cl_2 e $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, respetivamente^{2,3}. No estado de oxidação VI o molibdénio tem as orbitais d vazias, o que permite a formação de complexos com variados ligandos, especialmente aqueles que contém átomos doadores de eletrões como N, O, P e S³.

1.1.1. Dioxocomplexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ou MoO_2L_2

Características gerais

Os *cis*-dioxocomplexos de molibdénio dominam a química do Mo(VI) e a sua facilidade de síntese, bem como as suas propriedades químicas fazem destes complexos um *ex-líbris* nos diversos processos químicos em que intervêm, principalmente, como catalisadores. A síntese dos oxocomplexos de molibdénio(VI) depende do tipo de ligando que se liga ao metal. Como já foi referido acima, são conhecidas espécies cujo número de coordenação varia entre 4 e 8, mas são os de número de coordenação 6 e de geometria octaédrica distorcida os mais comuns. Na estrutura octaédrica, as duas

ligações Mo=O são invariavelmente *cis* uma em relação à outra devido à natureza doadora σ e π dos ligandos oxo. A repulsão entre as curtas ligações Mo=O e entre estas e outras ligações determinam alguns detalhes geométricos. As estruturas resultantes de diversos complexos de molibdênio mostram que as distâncias Mo=O (1.65 – 1.75 Å) e os ângulos O=Mo=O (95 – 110°) encontram-se num pequeno intervalo de valores⁴. Regra geral é a de que os ligandos menos doadores se situem em posição *trans* em relação aos grupos oxo devido ao forte efeito *trans* exercido por estes ligandos⁴. Carmichael *et al.*⁵ demonstraram que os espetros de FT-IR dos halogenocomplexos e dos organocomplexos exibem duas bandas com forte intensidade atribuídas aos modos de elongação simétrica (entre os 945 – 890 cm⁻¹) e assimétrica (entre 920 – 870 cm⁻¹) da ligação Mo=O. A Tabela 1.1. mostra valores para $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ de alguns complexos estudados até ao momento.

Tabela 1.1. Vibrações FT-IR típicas de compostos do tipo MoO₂R₂L₂ (Matriz: KBr para todos os compostos apresentados)

R =	L ₂ =	$\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	Ref.
CH ₃	Bipy	934	905	7
CH ₃	^t BuBipy	928	903	8
CH ₃	Bipirimidina	936	901	8
CH ₃	<i>o</i> -tolil-DAB	939	907	8
CH ₃	<i>p</i> -tolil-DAB	936	905	8
CH ₃	2,6-Me-fenil-DAB	945	912	8
CH ₃	Fenantrolina (phen)	930	914	8
CH ₃	4,7-difenil-1,10- phen	932	912	8
CH ₃	CYDAB	926	899	8
CH ₃	Me-CYDAB	934	907	8
CH ₃	^t Bu-DAB	936	908	8
CH ₃	<i>p</i> -tolil-2,3-dimetil- DAB	934	907	9
CH ₃	<i>n</i> -hexil-Bipy	930	906	10
C ₂ H ₅	Bipy	934	905	11
C ₂ H ₅	4,7-difenil-1,10- phen	930	885	18
<i>n</i> -C ₃ H ₇	Bipy	926	889	11
<i>n</i> -C ₄ H ₉	Bipy	933	901	11
<i>i</i> -C ₃ H ₇	Bipy	914	882	11
<i>i</i> -C ₄ H ₉	Bipy	932	898	11
<i>i</i> -C ₄ H ₉	Me-bipy	898	871	12
<i>cyc</i> -C ₅ H ₉	Bipy	914	882	11
<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁	Bipy	922	890	13
CH ₂ SiMe ₃	Bipy	927	895	14

<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁	Me-bipy	921	896	12
<i>cyc</i> -C ₆ H ₁₁	Bipy	919	890	11
CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ -	Me-bipy	894	872	12
Ph(C ₆ H ₅)	Bipy	929	898	6
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Bipy	915	885	15
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Me-bipy	892	873	12
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ -	Bipy	930	892	6
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ -	Bipy	931	893	6
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	Bipy	933	898	6
<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ -	Bipy	924	889	6
<i>o</i> -Me-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	Bipy	920	889	16
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	Bipy	931	893	17
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	Me-bipy	913	899	12
C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -	Bipy	922	897	17
C ₆ H ₄ -C(Me) ₂ -CH ₂ -	Me-bipy	920	900	12

Da análise da Tabela 1.1 é possível detetar frequências de alongamento mais baixas no caso de substituintes de arilo doadores de elétrons⁶. Além disso, a presença do grupo benzilo também pode ser responsável pelo desvio das frequências de alongamento Mo=O para energias mais baixas. Ambos os desvios podem ser explicados pelo aumento da densidade eletrônica à volta do átomo de molibdénio. As frequências de alongamento Mo=O também podem ser influenciadas pela basicidade do ligando bidentado presente. Bases mais fracas doam menos elétrons ao centro metálico.

Quanto às técnicas de espetroscopia de RMN, a de ⁹⁵Mo é uma boa ferramenta para distinguir os complexos octaédricos do tipo MoO₂R₂L dos complexos tetraédricos do tipo Cp'MoO₂Cl uma vez que os sinais dos últimos compostos mencionados apresentam desvios químicos a valores negativos (Tabela 1.2).

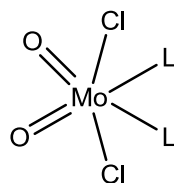
Analisando a Tabela 1.2. verifica-se que as ressonâncias de molibdénio $\delta(^{95}\text{Mo})$ dos complexos do tipo MoO₂(CH₃)₂L surgem a campos mais baixos comparativamente com as ressonâncias dos complexos halogenados MoO₂Cl₂L semelhantes. Este comportamento deve-se ao aumento da eletronegatividade dos ligandos na ordem Cl > CH₃.

Tabela 1.2. Desvios químicos de ^{95}Mo dos complexos da família $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}$, $\text{L}'\text{MoO}_2\text{X}$ e $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$

	$\delta(^{95}\text{Mo})$ (ppm)	Ref.
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$	425	18
$\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{bipy})$	500	19
$\text{MoO}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{bipy})$	576	19
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(^t\text{BuBipy})$	432	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipym})$	425, 422	8, 18
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(o\text{-fenil-DAB})$	526	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(p\text{-fenil-DAB})$	471	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$	447	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(4,7\text{-difenil-phen})$	436	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CYDAB})$	469	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(^t\text{Bu-DAB})$	520	8
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(n\text{-hexil-bipy})$	424	10
$\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(4,7\text{-difenil-phen})$	370	8
CpMoO_2Cl	-448	20
$\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$	-399	20
$\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{MoO}_2\text{Cl}$	-282	20
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{CYDAB})$	221	8
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(^t\text{Bu-DAB})$	216	8
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})$	182	18
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(^t\text{BuBipy})$	190	8
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipym})$	175	18

Síntese

Os dioxocomplexos de molibdênio típicos são adutos derivados das espécies de fórmula geral MoO_2X_2 , em que ligandos típicos e solventes coordenados podem ocupar as posições vazias à volta do centro metálico, formando assim complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ e $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$, para ligandos mono e bidentados, respetivamente. Estes complexos são octaédricos com os ligandos oxo em posição *cis*; os aniões haletos em *trans* e os ligandos em *cis* também (Figura 1.1)²¹.

**Figura 1.1.** Estrutura do *cis-trans-cis*- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ²¹

Contudo, há exceções e existem complexos com todas as configurações em posição *cis* (Figura 1.2). Os ligandos neutros (L) completam a esfera de coordenação do molibdênio(VI). Como já foi referido, os ligandos são mono ou bidentados e ligam-se ao molibdênio através dos átomos doadores de O, N, P ou S.

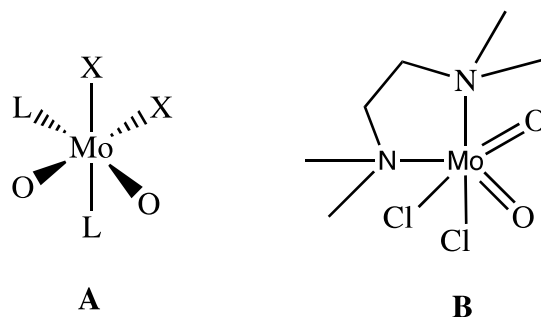
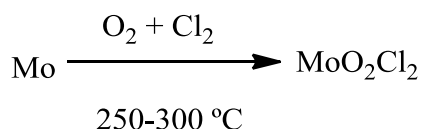


Figura 1.2. **A** - Estrutura geral de um complexo *cis-cis-cis*- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ e **B** – Estrutura do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{tmen})$ (tmen = *N,N,N',N'*-tetrametilenediamina)

O dihaleto MoO_2Cl_2 foi sintetizado pela primeira vez em 1826, por Berzelius²². Em 1965, Colton e seus colaboradores aperfeiçoaram a síntese deste composto²³ (Equação 1.1). O MoO_2Cl_2 pode ainda ser preparado a partir do MoO_2 e uma corrente de Cl_2 a 200-250 °C.



Equação 1.1. Síntese do MoO_2Cl_2 ^{22,23}

A estrutura molecular do MoO_2Cl_2 (Figura 1.3) gasoso é tetraédrica distorcida como se comprovou por estudos de difração de elétrons^{24,25} e a estrutura do estado sólido contém uma cadeia $-(\text{Mo} : \text{Mo}-\text{O} : \text{Mo})-$ em duas direções, laminar, com uma rede de átomos de O e Mo alternados com o centro metálico hexacoordenado²⁶.

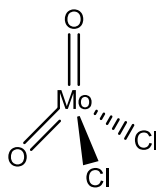


Figura 1.3. Estrutura do MoO_2Cl_2

Os compostos como MoO_2Cl_2 (Figura 1.3), MoO_3 , Na_2MoO_4 e H_2MoO_4 têm sido os principais produtos de partida na química dos dioxocomplexos de molibdênio(VI) e encontram-se comercialmente disponíveis. No entanto, o preço do primeiro é consideravelmente mais elevado do que o dos restantes, pelo que as vias sintéticas a partir de MoO_3 , Na_2MoO_4 e H_2MoO_4 são mais acessíveis²⁷. Para além do mais, o MoO_2Cl_2 é sensível ao ar e, por isso, deve ser preparado imediatamente antes da sua utilização por cloração do MoO_2 , o que não facilita a sua síntese²⁸ ou então deve ser guardado sob atmosfera inerte, o que não acontece com os outros produtos de partida.

Em 1963, Cousins e Green publicaram o primeiro exemplo de um organodioxo complexo de molibdênio(VI), CpMoO_2Cl , sendo este o primeiro monómero oxo-organometálico com elevado estado de oxidação sintetizado (Figura 1.4)²⁹. Contudo, este complexo foi sintetizado com um baixo rendimento²⁹.

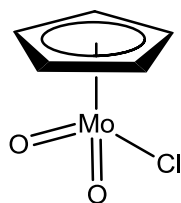


Figura 1.4. Estrutura do CpMoO_2Cl ²⁹

Posteriormente, Heyn e Hoffmann, em 1976, publicaram o primeiro complexo de dioxomolibdênio(VI) com uma ligação σ Mo – C, $\text{MoO}_2(\text{mes})_2$ (mes = 2,4,6-trimetilbenzilo) (Figura 1.5)³⁰. Este composto foi preparado a partir de MoO_2Cl_2 com brometo de mesitilmagnésio a 0° C, com rendimento satisfatório mas com formação de produtos secundários os quais, apesar das várias tentativas, não foram evitados³⁰.

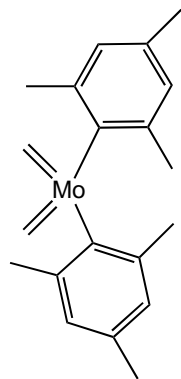
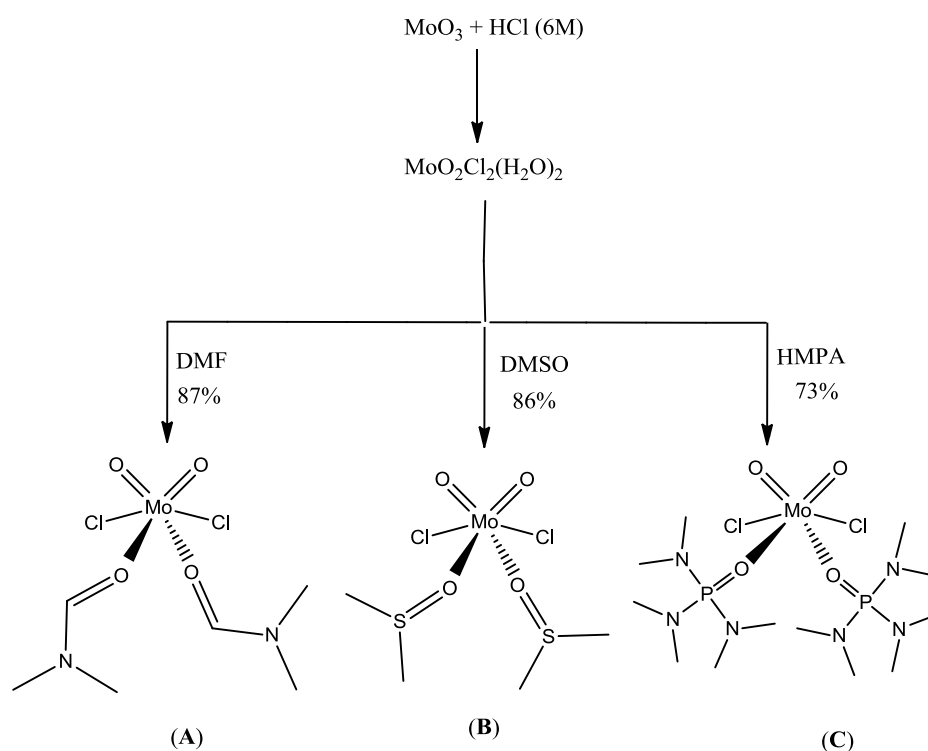


Figura 1.5. Estrutura do $\text{MoO}_2(\text{mes})_2$ ³⁰

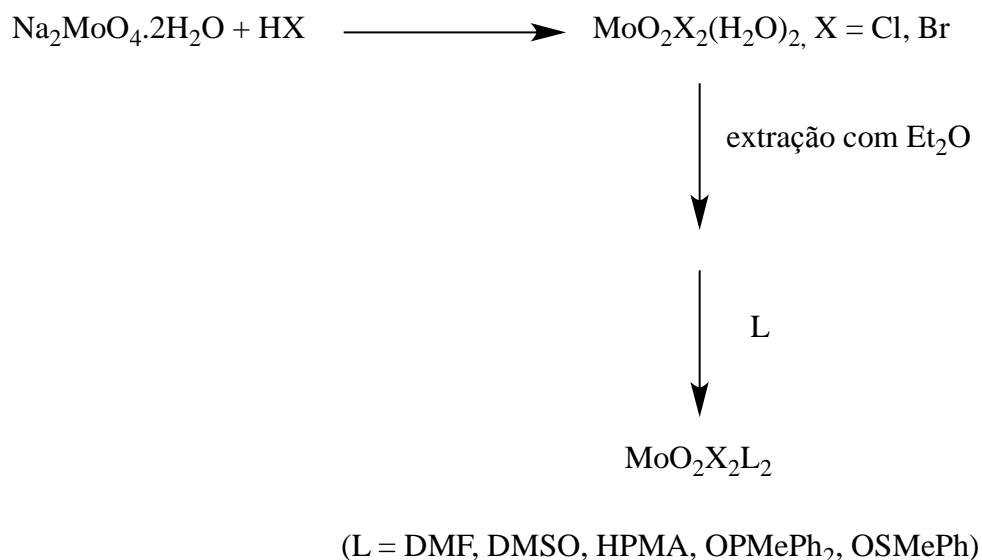
Ligandos monodentados ($MoO_2Cl_2L_2$)

Arnaíz *et al.* estudaram as reações entre soluções de ácido clorídrico com MoO_3 , e o respectivo comportamento do produto destas, $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$, com diferentes solventes doadores (Esquema 1.1)^{31,32}. De um modo semelhante, Ratnani *et al.* sintetizaram $MoO_2Br_2(OPMe_3)_2$ a partir de MoO_3 e HBr ³³. Da mesma forma, o composto H_2MoO_4 tem sido utilizado na preparação de diversos compostos do tipo $MoO_2X_2(OPR_3)_2$ ^{34,35}.



Esquema 1.1. Síntese de complexos do tipo $MoO_2Cl_2L_2$ [L = DMF (A), DMSO (B), HMPA (C)]^{31,32}

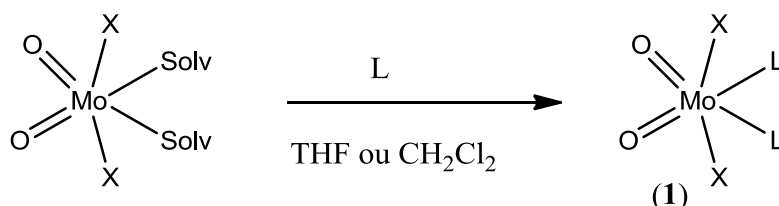
Arnaíz *et al.* demonstraram ainda que Et_2O é capaz de extrair $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ e $MoO_2Br_2(H_2O)_2$ a partir de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ em ácido halídrico concentrado. Estes produtos finais mostraram ser muito úteis como precursores de uma enorme variedade de dihalodioxocomplexos de molibdênio(VI) por simples adição de ligandos neutros^{36,37} (Equação 1.2).



Equação 1.2. Síntese de complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ^{36,37}

Ligandos bidentados (MoO₂Cl₂L ou MoO₂L₂)

Os ligandos com átomos dadores de N ou O, reagem fácil e rapidamente com o MoO_2X_2 ou com outros adutos com solvente formando os complexos octaédricos correspondentes (Equação 1.3).



Equação 1.3. Síntese de *cis*-dioxocomplexos de Mo(VI) bidentados²¹

Através desta estratégia, vários grupos, sintetizaram diversos complexos com ligandos dadores de N e/ou O mono e bidentados, como por exemplo: 1,3-diazabutadienos (**2**)³⁸, hidroxiloximas e feniltioximas quirais (**3**)³⁹, bis(ozaxolinas) (**4**)⁴⁰, derivados da 2,2'-bipiridina (**5**)^{10,41} e pirazolilpiridina (**6**)⁴², entre outros (Figura 1.6).

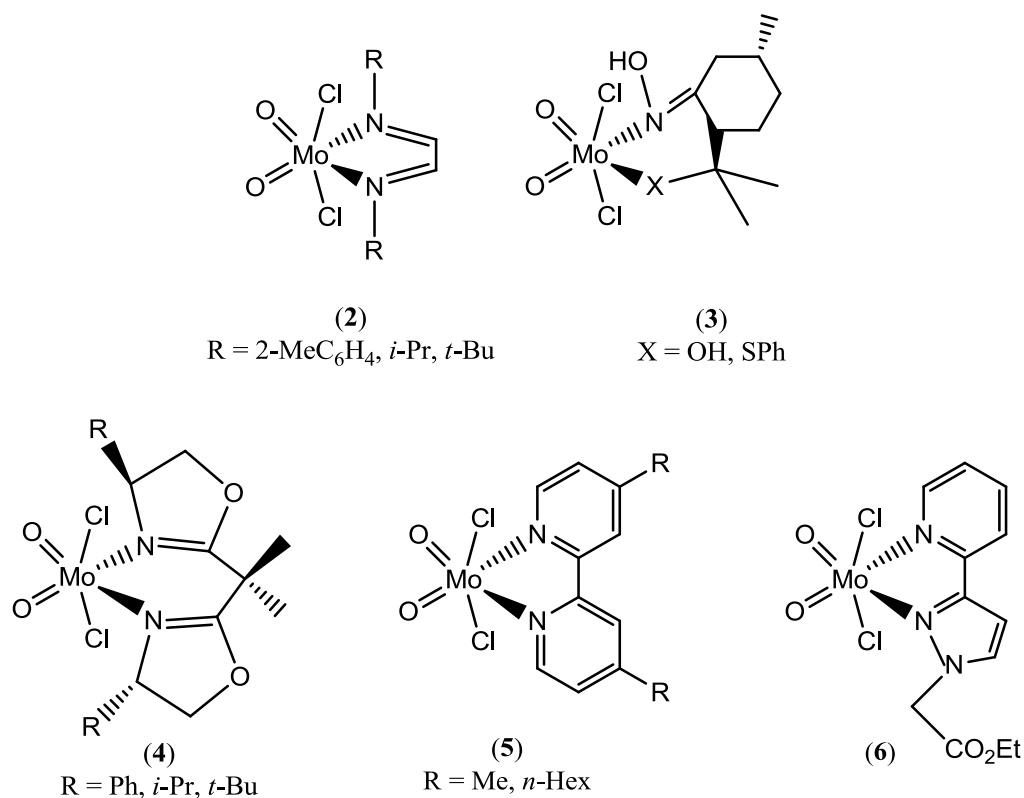
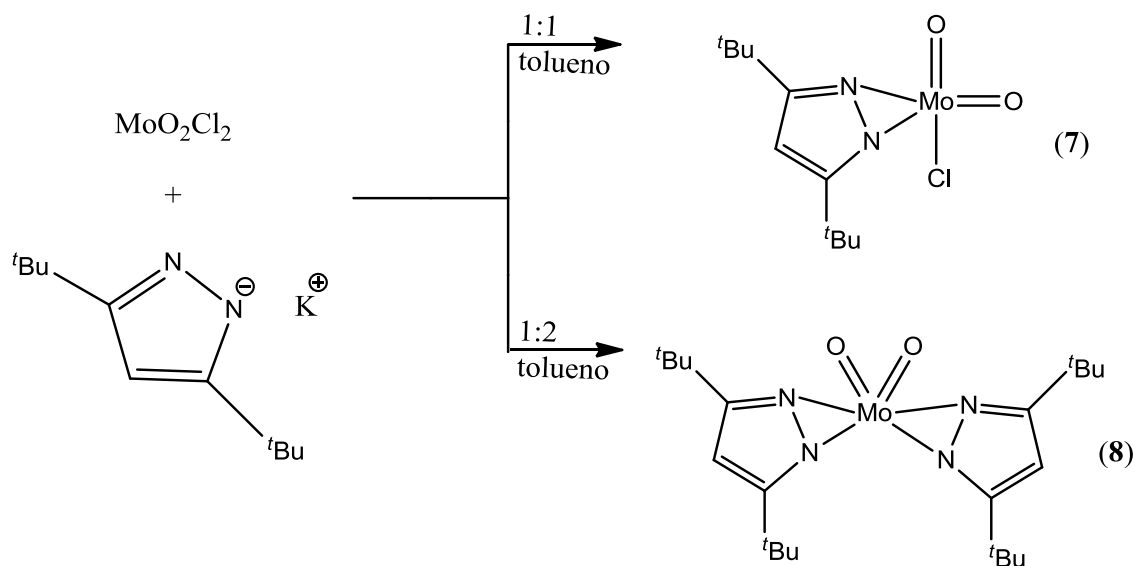


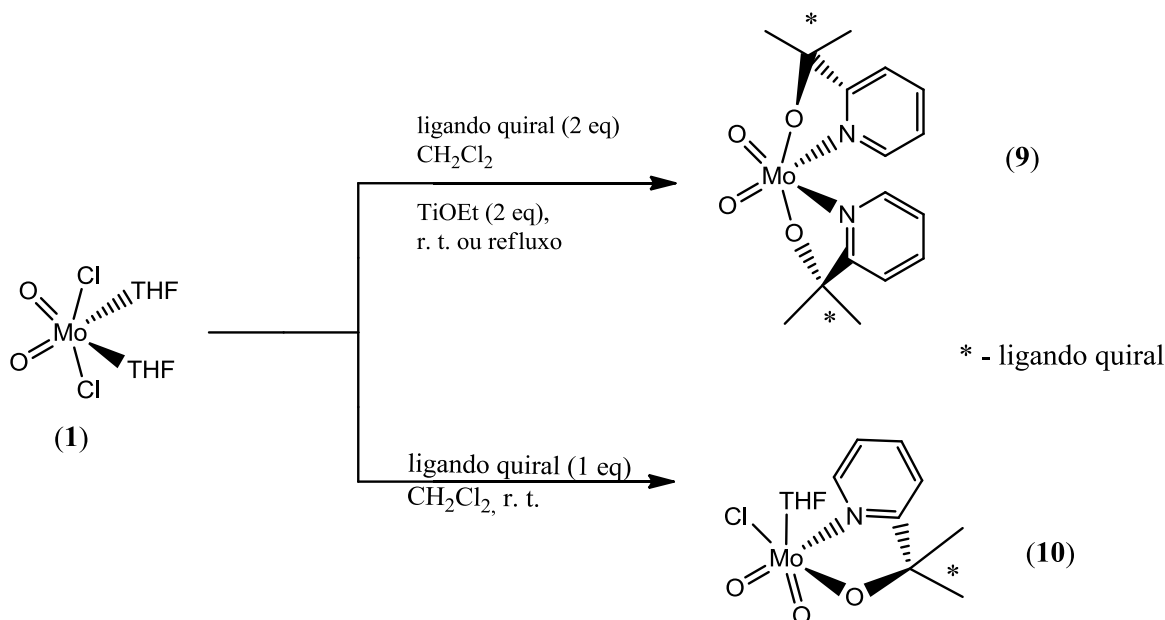
Figura 1.6. Síntese dos compostos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ (2-6)^{10,38-42}

Os primeiros dioxocomplexos de molibdênio(VI) com o ligando η^2 -pirazolato foram sintetizados por Mösch-Zanetti e seus colaboradores, a partir de MoO_2Cl_2 com um ou dois equivalentes de 3,4-di-*t*-butilpirazolato de potássio, respectivamente (Esquema 1.2)⁴³.



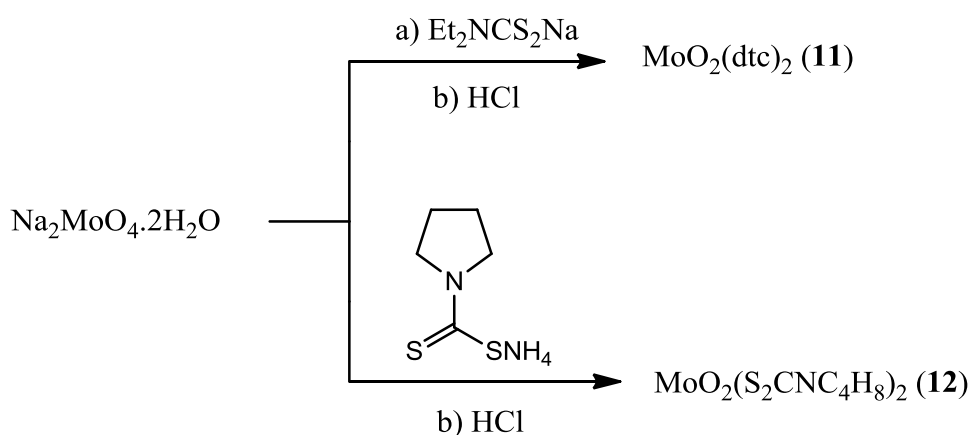
Esquema 1.2. Síntese de complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{L-N,N})$ (7) e $\text{MoO}_2(\text{L-N,N})_2$ (8)⁴³

A preparação de complexos com ligandos bidentados de azoto e oxigénio (L-N,O) é também de fácil obtenção a partir de reações do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ com o ligando correspondente para formar complexos do mesmo tipo MoO_2L_2 (**9**) (L = ligando quiral de piridina) a partir de dois equivalentes do ligando quiral, em refluxo, à temperatura ambiente, na presença de um equivalente de etóxido de tálio. Em contrapartida, reagindo com apenas um equivalente de ligando quiral opticamente ativo forma-se complexos de fórmula geral $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})\text{L}$ (**10**) (Esquema 1.3)^{40,44}.



Esquema 1.3. Síntese de complexos do tipo $\text{MoO}_2(\text{L-N,O})_2$ (**9**) e $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})\text{L}$ (**10**)^{40,44}

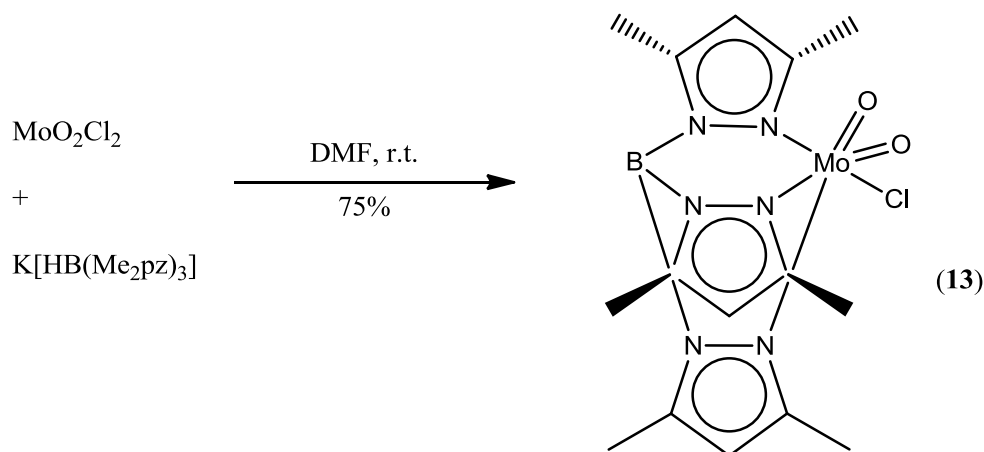
Um outro exemplo interessante são os complexos com ligandos de enxofre (L-S,S) do tipo $\text{MoO}_2(\text{dtc})_2$ (**11**), (dtc = *N,N*-dietil-ditiocarbamato) e $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ (**12**), preparados a partir de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dietil-ditiocarbamato de sódio ou dietiocarbamato-pirrolidina de amónio, respetivamente (Esquema 1.4)^{45,46}.



Esquema 1.4. Síntese de complexos do tipo $\text{MoO}_2(\text{dtc})_2$ (**11**) e $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ (**12**)^{45,46}

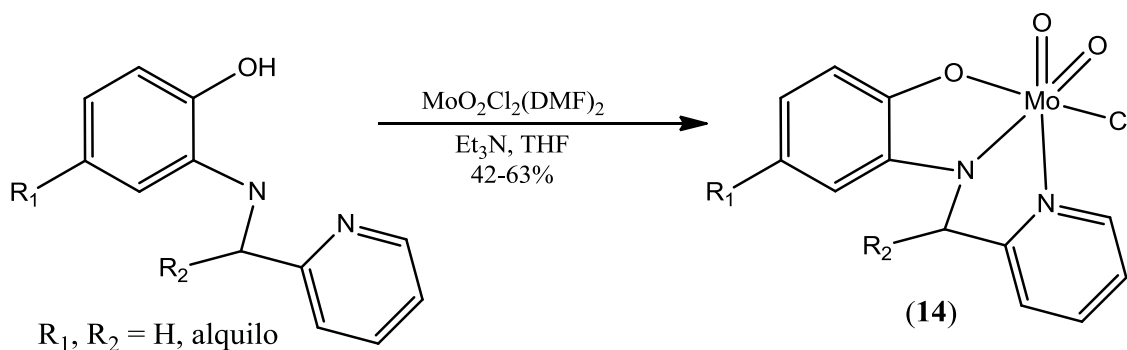
Ligandos tridentados

A descoberta do tris(pirazolil)borato e outros ligandos tridentados relacionados teve um grande impacto na modelagem do centro ativo das enzimas de molibdénio uma vez que com estes complexos conseguiu-se fazer a mímica das reações de transferência de oxigénio levadas a cabo pelas referidas molibdoenzimas⁴⁷. A síntese de dioxocomplexos de molibdénio(VI) de fórmula $\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{X}$ (**13**), onde $\text{Tp} = \text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3 =$ hidro-tris-(3,5-di-metil-1-pirazolil)borato) foi descrita por Enemark e seus colaboradores e esta preparação ocorre pela reação direta de MoO_2Cl_2 , ou alternativamente $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{DMSO}, \text{OPPh}_3$) com o sal de borato de potássio (Equação 1.4)^{47,48}.



Equação 1.4. Síntese de dioxocomplexos do tipo $\text{Tp}^*\text{MoO}_2\text{X}$ (**13**)^{47,48}

Outros exemplos de dioxocomplexos de molibdênio(VI) interessantes com ligandos tridentados do tipo (L-N₂O) são complexos preparados a partir de derivados do 2-N-(2-piridil-metil)amino-fenol e de MoO₂Cl₂(DME) (**14**) (DME = 1,2-dimetoxietano) (Equação 1.5)⁴⁹.

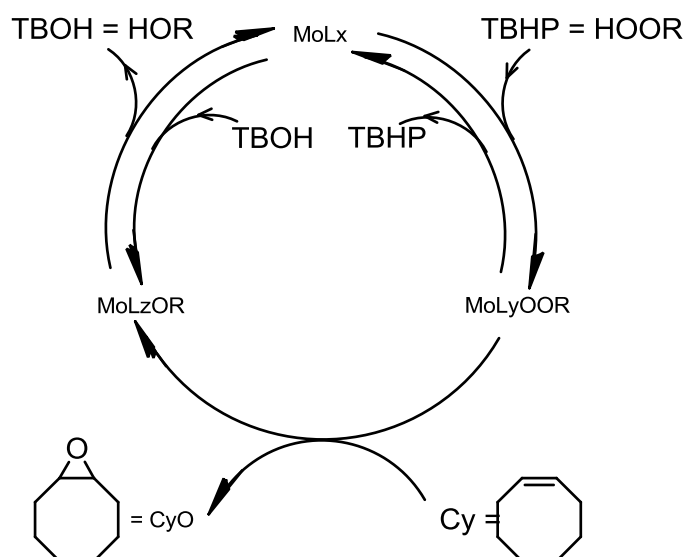


Equação 1.5. Síntese de complexos do tipo MoO₂Cl(L-N₂O)⁴⁹

Aplicações em catálise oxidativa e estudos mecanísticos

Os complexos de molibdênio(VI) do tipo MoO₂X₂L₁L₂ (X = Cl, Br), com diferentes combinações de ligandos L₁ e L₂, são bons catalisadores ou precursores catalíticos para a epoxidação de olefinas, normalmente com TBHP como agente oxidante.

Segundo a literatura, Kühn *et al.*, em 2000, mostraram que complexos do tipo MoO₂X₂L [X = Cl, Br, com L = derivados do 1,3-diazabutadieno, tal como o MoO₂Cl₂(*o*-tolil-DAB), Figura 1.6, composto **2**, R= 2-MeC₆H₄] são bons precursores catalíticos na epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) com TBHP³⁸ (Esquema 1.5). Quatro anos mais tarde, verificou-se que um complexo da mesma família, o MoO₂Cl₂(*p*-tolil-DAB) também catalisava a mesma reação, mas de uma forma mais eficiente e rápida (4h)⁹. Analisando o Esquema 1.5 verifica-se que este apresenta, possivelmente, os principais passos envolvidos na reação catalítica com TBHP. A espécie ativa forma-se por coordenação do TBHP ao centro metálico do catalisador (MoL_yOOR). O decréscimo da velocidade reacional, observado em gráficos de conversão *versus* tempo, pode, em parte, ser atribuído à formação do *tert*-butanol que se forma como produto secundário da decomposição do TBHP e entra em competição com o centro metálico, formando-se um produto intermediário menos ou até cataliticamente inativo⁹.



Esquema 1.5. Epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) com TBHP usando como precursores catalítico complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), com $\text{L} =$ derivados do 1,3-diazabutadieno⁹

Em 2005, resultados publicados indicam que os dioxocomplexos de molibdênio(VI) com ligandos quirais como 1,4-diazabutadienos (DAB) do tipo $\text{R}^*-\text{N}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{N}-\text{R}^*$ eram precursores catalíticos promissores na epoxidação assimétrica do *cis* e *trans*- β -metilestireno com TBHP⁵⁰. Foi também demonstrado que os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHPh})$ (**15**) e $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CPh}_2)$ (**16**) (Figura 1.7) apresentam, como catalisadores na epoxidação do Cy em TBHP, resultados semelhantes aos observados para os complexos **5** (Figura 1.6) mas mais baixos do que os obtidos para os complexos **2** e **6** (Figura 1.6)⁵¹.

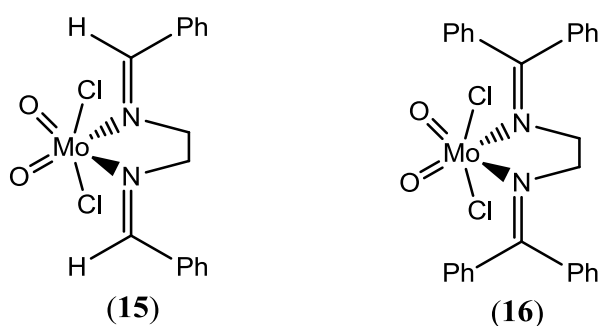


Figura 1.7. Estruturas dos complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHPh})$ (**15**) e $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CPh}_2)$ (**16**)⁵¹

Posteriormente foram publicados resultados que mostram que os dioxocomplexos de molibdênio(VI), com o ligando quiral oxazolina (**17**), são mais

ativos do que os correspondentes dicloro complexos (**18**) na epoxidação do *trans*- β -metilestireno. Contudo, o excesso enantiomérico era praticamente desprezável e não apresentavam seletividade em relação ao epóxido correspondente. Uma temperatura reacional mais baixa pode favorecer a enantiosseletividade, mas os valores de *ee* tendem a diminuir com o progresso da reação. Por outro lado, a abertura do anel quelato, favorecida pela presença do *tert*-butanol (produto secundário da decomposição do TBHP), que pode funcionar como ligando monodentado aquiral competitivo, pode afetar a enantiosseletividade^{30,40,50,52}.

Na continuação destes trabalhos, estudou-se o desempenho catalítico dos dioxocomplexos de molibdênio(VI) com ligandos pirazolilpiridina, (**6** e **19**) na epoxidação do *cis*-cicloocteno e verificou-se que os TOFs obtidos para estes compostos eram superiores aos complexos correspondentes com ligandos derivados da 2,2'-bipiridina (**5**) (Figura 1.8)⁵³.

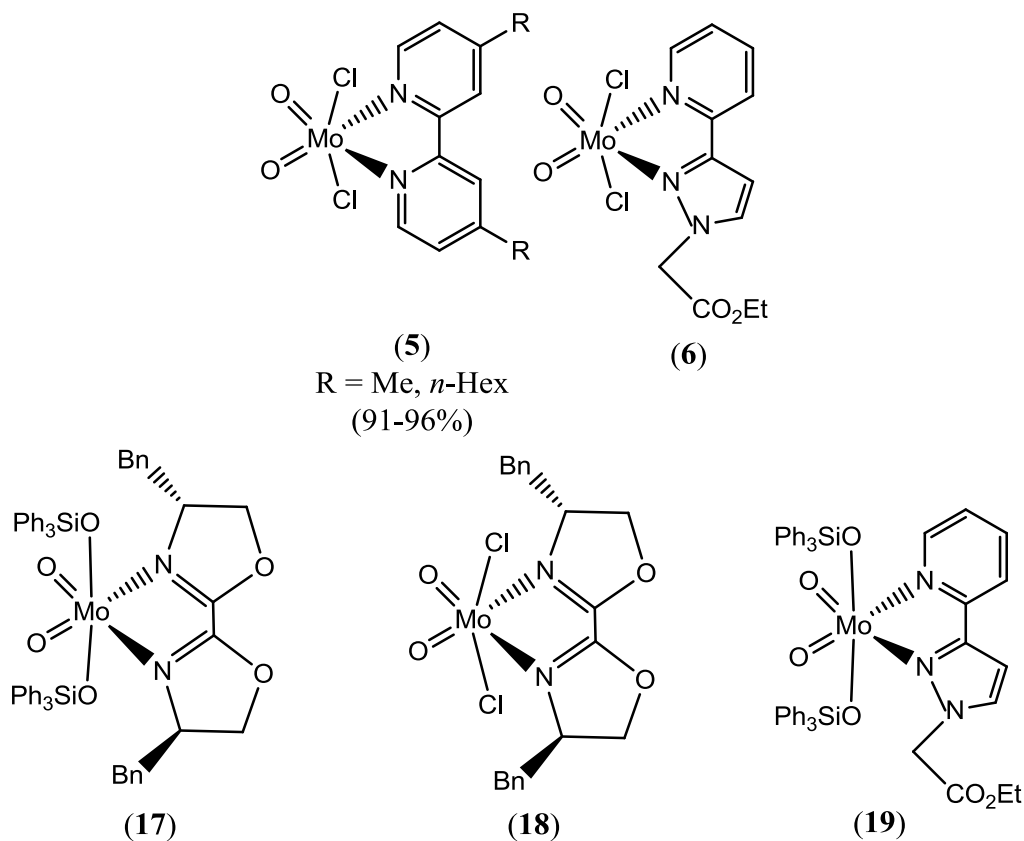


Figura 1.8. Estruturas dos complexos **5**, **6**, **17-19**⁵³

1.1.2. Oxo(diperoxo) complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$

Os complexos do tipo oxo(diperoxo) são também conhecidos como complexos de Mimoun. Estes complexos geralmente exibem uma estrutura bipiramidal pentagonal com o grupo oxo e o ligando L_{ax} em axial e em posição equatorial os grupos peroxo e o ligando L_{eq} (Figura 1.9)⁵⁴.

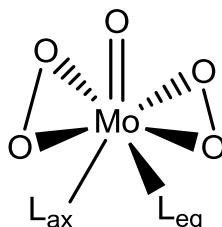
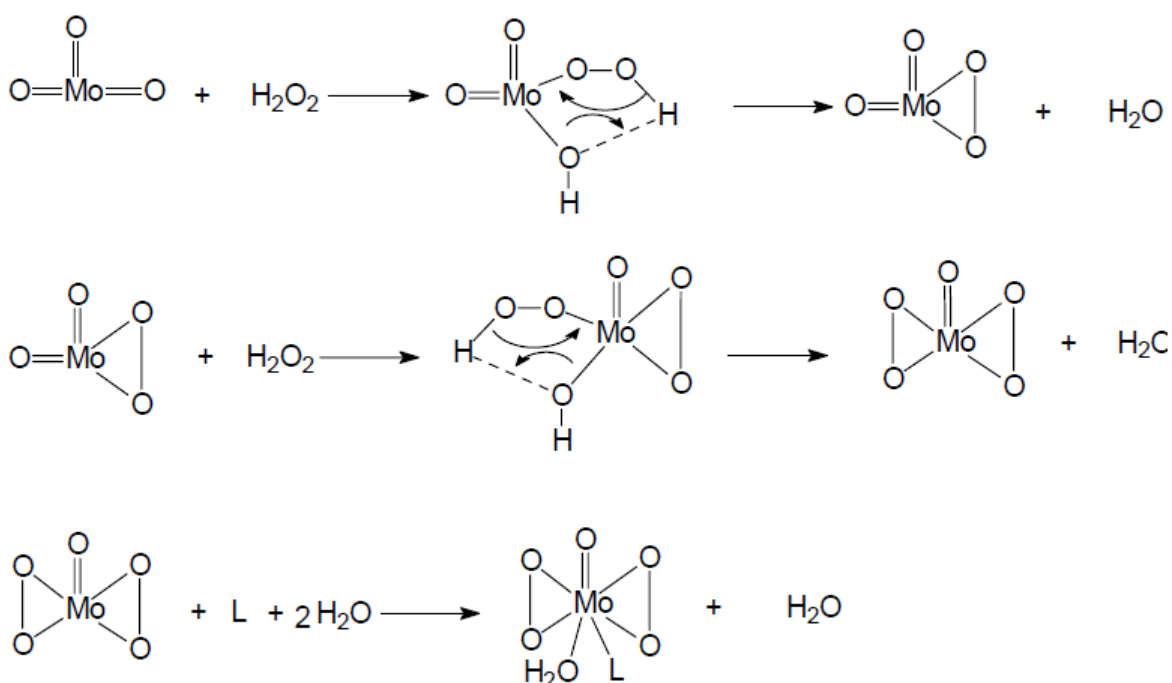


Figura 1.9. Estrutura geral dos complexos do tipo Mimoun⁵⁴

Os complexos de Mimoun são sintetizados a partir do MoO_3 , por adição de uma solução de peróxido de hidrogénio 30% (v/v) e do respetivo ligando, como representado no Esquema 1.6. Posteriormente podem ser secos numa estufa ou em vácuo na presença de pentóxido de fósforo e são solúveis em vários solventes orgânicos⁵⁵.



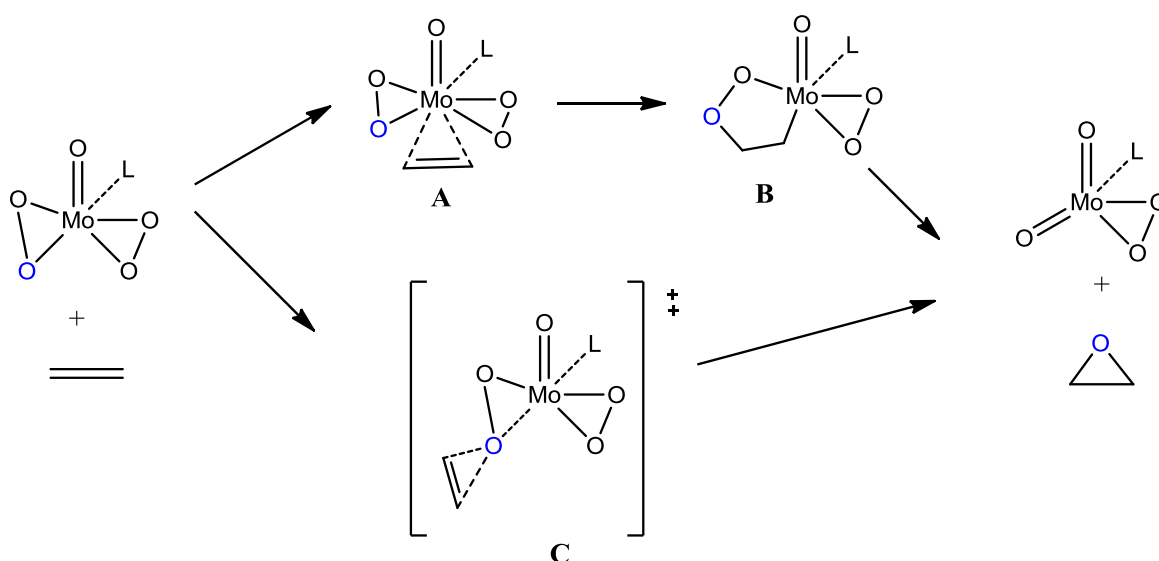
Esquema 1.6. Equações de síntese dos complexos de Mimoun⁵⁵

Estes complexos têm sido eficientemente utilizados em catálise oxidativa, em reações com uma enorme diversidade de substratos orgânicos, como, alcenos, sulfetos, álcoois, aminas, entre outros, na presença de peróxido de hidrogénio ou de um peróxido orgânico. Os estudos cinéticos sobre a formação deste tipo de complexos comprovaram a sua excelente reatividade como catalisadores relativamente aos substratos referidos anteriormente, transferindo o átomo de oxigénio com maior eficiência do que outros oxidantes bastantes usados como o peróxido de hidrogénio, por exemplo⁵⁵.

Estudos mecanísticos

Quanto ao mecanismo da reação de epoxidação de olefinas, este tem sido, e continua a ser, um assunto que levanta muita controvérsia. Existem várias propostas em relação ao mecanismo de transferência do oxigénio dos oxo(diperóxido) complexos para substratos nucleofílicos, das quais duas são tidas como as mais importantes e baseiam-se nas reações de epoxidação de olefinas⁵⁶⁻⁵⁸.

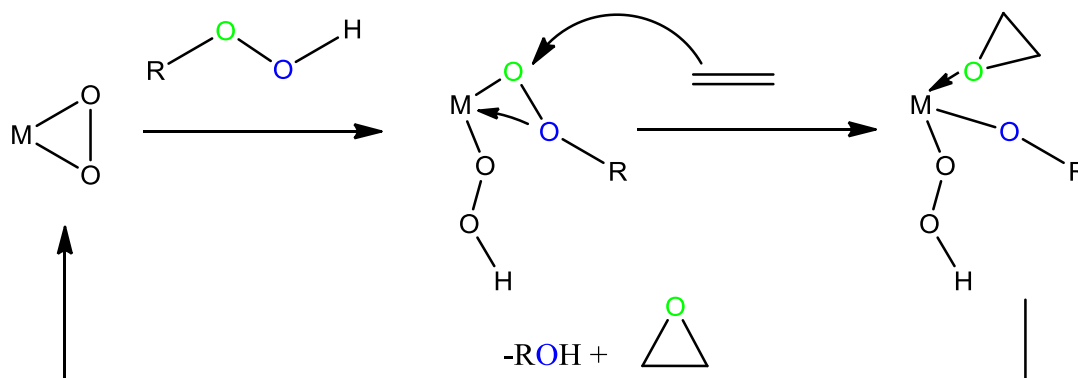
O primeiro mecanismo foi proposto por Mimoun, em 1970, e defende que após a desidratação inicial da espécie heptacoordenada, a olefina coordena ao centro metálico (A) antes da inserção da ligação Mo–O para formar um intermediário de cinco membros (B) que se decompõe no epóxido e no oxocomplexo (Esquema 1.7)^{59,60}.



Esquema 1.7. Propostas de mecanismos de epoxidação de olefinas^{59,60}

A segunda proposta de mecanismo para a transferência do oxigénio dos oxoperoxos complexos de molibdénio(VI) foi formulada por Sharpless em 1972⁵⁶⁻⁶⁰. Esta defende que a olefina liga-se a um dos oxigénios dos grupos peroxo do complexo através de um mecanismo concertado passando por um estado de transição que forma um anel de três membros (C). Estudos feitos posteriormente por Deubel vieram mostrar que o mecanismo de Sharpless era mais coerente e bem aceite no meio científico, visto que os cálculos quânticos não confirmavam a existência da formação do produto B, na proposta de Mimoun⁵⁷⁻⁵⁹. Por outro lado, o ataque direto da olefina (nucleófilo) ao átomo de oxigénio do peroxo (eletrófilo) necessitaria de uma energia de ativação mais baixa que a requerida pelo mecanismo de Mimoun. Recentemente, estudos computacionais vieram comprovar este mecanismo direto para complexos mono ou diperoxo de molibdénio com diferentes ligandos⁵⁹.

Contudo, quer o mecanismo de Mimoun quer o de Sharpless só são facilmente compreensíveis quando o oxidante é o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e não quando é o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) e, por isso, Thiel *et al.* propuseram um novo mecanismo a fim de explicar a atividade deste oxidante⁶¹⁻⁶³ (Esquema 1.8).

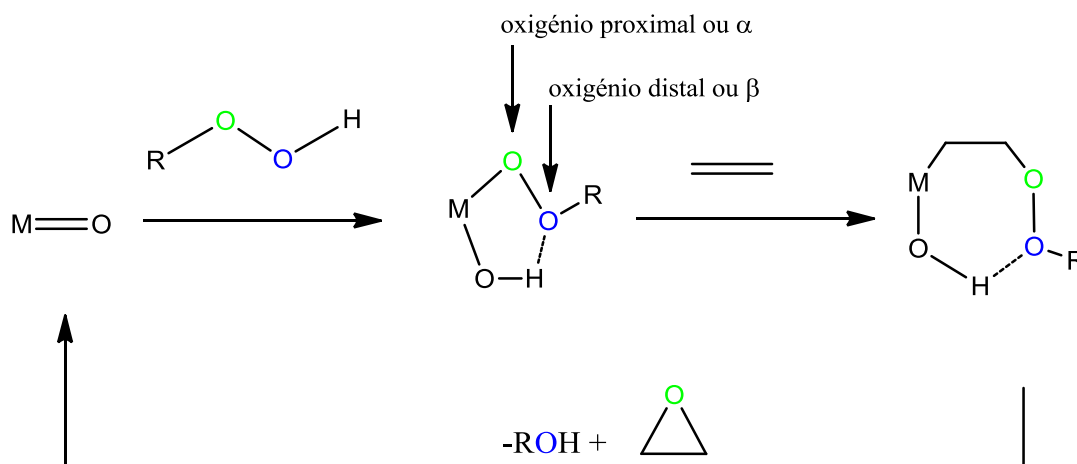


Esquema 1.8. Mecanismo proposto por Thiel⁶¹⁻⁶³

O princípio básico é semelhante ao proposto por Sharpless, a principal diferença reside no facto do átomo de oxigénio atacado ser do TBHP e não do peroxo complexo. O agente oxidante é ativado pela coordenação e torna-se susceptível ao ataque nucleofílico da olefina no átomo de oxigénio mais eletrofílico. Este mecanismo de oxidação com TBHP também é válido para a epoxidação com H_2O_2 . Posteriormente, foram realizados diversos estudos experimentais com catalisadores do tipo $MoO_2X_2L_2$ e com o oxidante TBHP, os quais mostraram que o átomo de oxigénio para a epoxidação

de olefinas provém do TBHP e não dos ligandos grupos peróxidos, invalidando assim tanto os mecanismos de Mimoun bem como de Sharpless⁵⁹⁻⁶⁴. De facto, o primeiro estudo catalítico utilizando um óxido de molibdénio organometálico mostrou que o sistema $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl/TBHP}$ (Cp^* = penta-metil-ciclopentadienilo) é efetivo na epoxidação de olefinas, ao contrário do seu complexo peroxo análogo $\text{Cp}^*\text{MoO}(\text{O})_2\text{Cl}$ cataliticamente inativo, o que prova que o complexo peroxo não pode ser implicado como um intermediário catalítico na epoxidação do TBHP⁶⁵. Estas descobertas foram, mais tarde, confirmadas por Roesky e colaboradores, que determinaram a estrutura de raios-X do $\text{Cp}^*\text{MoO}(\text{O})_2\text{Cl}$ ⁶⁶.

Só muito recentemente se chegou a algumas conclusões acerca do mecanismo para as reações de epoxidação de olefinas com ROOH na presença de complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ (Esquema 1.9).



Esquema 1.9. Mecanismo proposto para a reação de epoxidação de olefinas com ROOH na presença de dioxo complexos de molibdénio(VI)^{18,65-68}

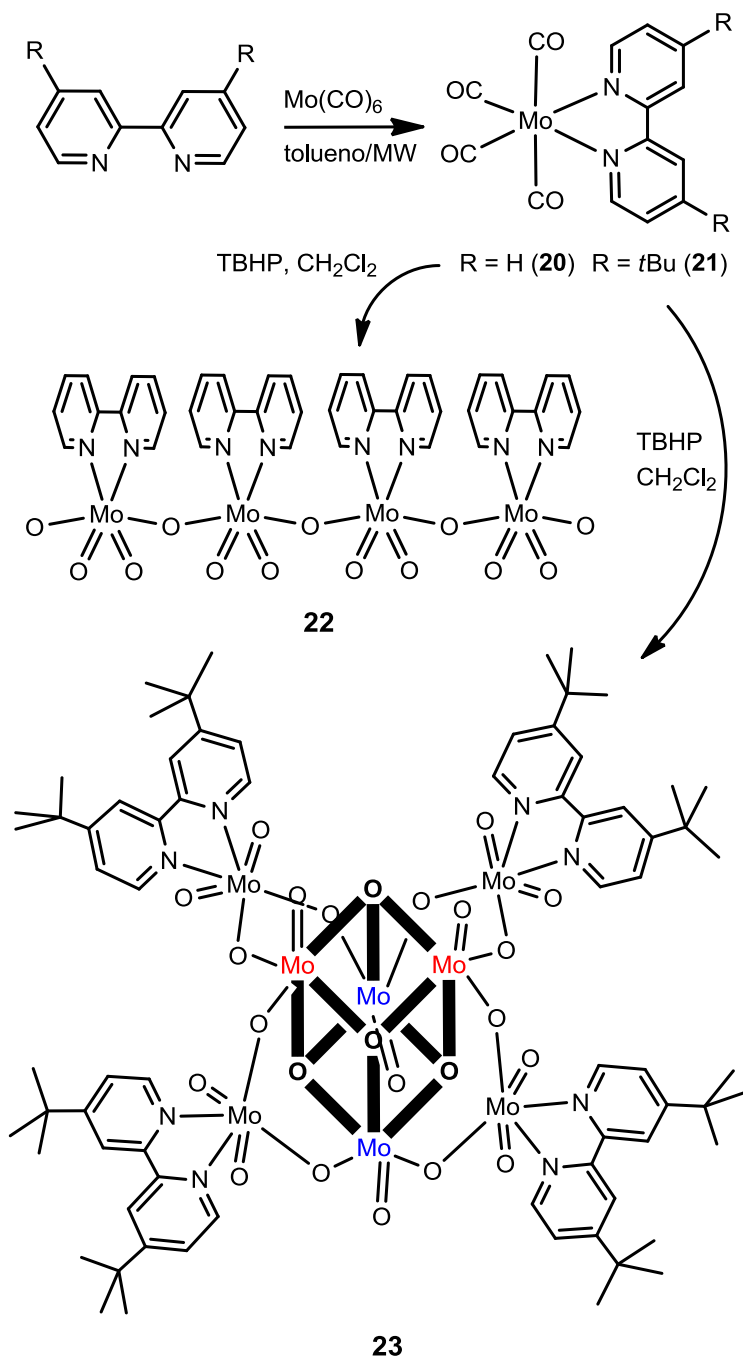
Segundo este mecanismo, o passo de ativação é semelhante ao proposto por Thiel⁶¹⁻⁶³. A ligação de hidrogénio entre o protão e o O^β (distal) do complexo alquilperóxido estabiliza este intermediário. No entanto, o passo seguinte é bastante diferente do proposto por Thiel e torna-se a aproximar do mecanismo de Mimoun, uma vez que envolve uma ligação metal – peróxido, embora sem a coordenação preliminar da olefina⁶¹⁻⁶³.

1.1.3. Complexos carbonilo do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ e $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$

Os complexos carbonílicos de metais de transição desempenham um papel essencial na química organometálica moderna e são utilizados intensivamente como catalisadores ou pré-catalisadores numa enorme diversidade de transformações de compostos orgânicos⁶⁹⁻⁷⁶. Por exemplo, o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ é usado como precursor catalítico na epoxidação do propeno, no processo Arco-Lyondell, sendo oxidado *in situ* pelo TBHP a um complexo *cis*-dioxomolibdênio(VI)⁷⁷. O $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pode ainda ser usado na síntese de complexos tri e tetracarbonilos. Estes são excelentes precursores catalíticos porque podem ser armazenados por um longo período de tempo, especialmente quando comparados com os oxocomplexos de molibdênio mais sensíveis, formados *in situ* por oxidação descarbonilativa. Por outro lado, a partir do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ também se preparam facilmente os complexos tetracarbonilos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_n$, (L = ligando orgânico mono ou bidentado). Quer a família dos complexos tri e tetra carbonilos de molibdênio são potencialmente interessantes como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas. Os compostos da família $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_n$ são normalmente sintetizados diretamente a partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ por ativação térmica ou fotoquímica^{78,79} ou, por exemplo, por tratamento do *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ (pip = piperidina) com uma solução do ligando L, em refluxo, num solvente orgânico^{80,81}. Contudo, este tipo de preparação que envolve aquecimento térmico convencional de misturas reacionais com $\text{Mo}(\text{CO})_6$ são prejudicadas pela sublimação e deposição do hexacarbonilo metálico no condensador de refluxo⁸². Tal problema não se levanta quando este tipo de reação ocorre utilizando aquecimento por microondas^{83,84}. Por outro lado, o recurso a este método leva a uma redução no tempo da reação e a um aumento dos rendimentos obtidos comparativamente com o método do aquecimento térmico convencional. Tendo em conta estas vantagens, foram sintetizados, com excelentes rendimentos, os complexos $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ [L = bipy (**20**) ou ^tBuBipy (**21**)] a partir do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com um equivalente de ligando, em tolueno a 110 °C⁸⁵. A descarbonilação oxidativa destes complexos com excesso de TBHP ocorreu rapidamente e com elevado rendimento dando origem a um polímero de cadeia linear $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ (**22**) e um composto polinuclear $\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{tBuBipy})_4$ (**23**), respetivamente (Esquema 1.10).

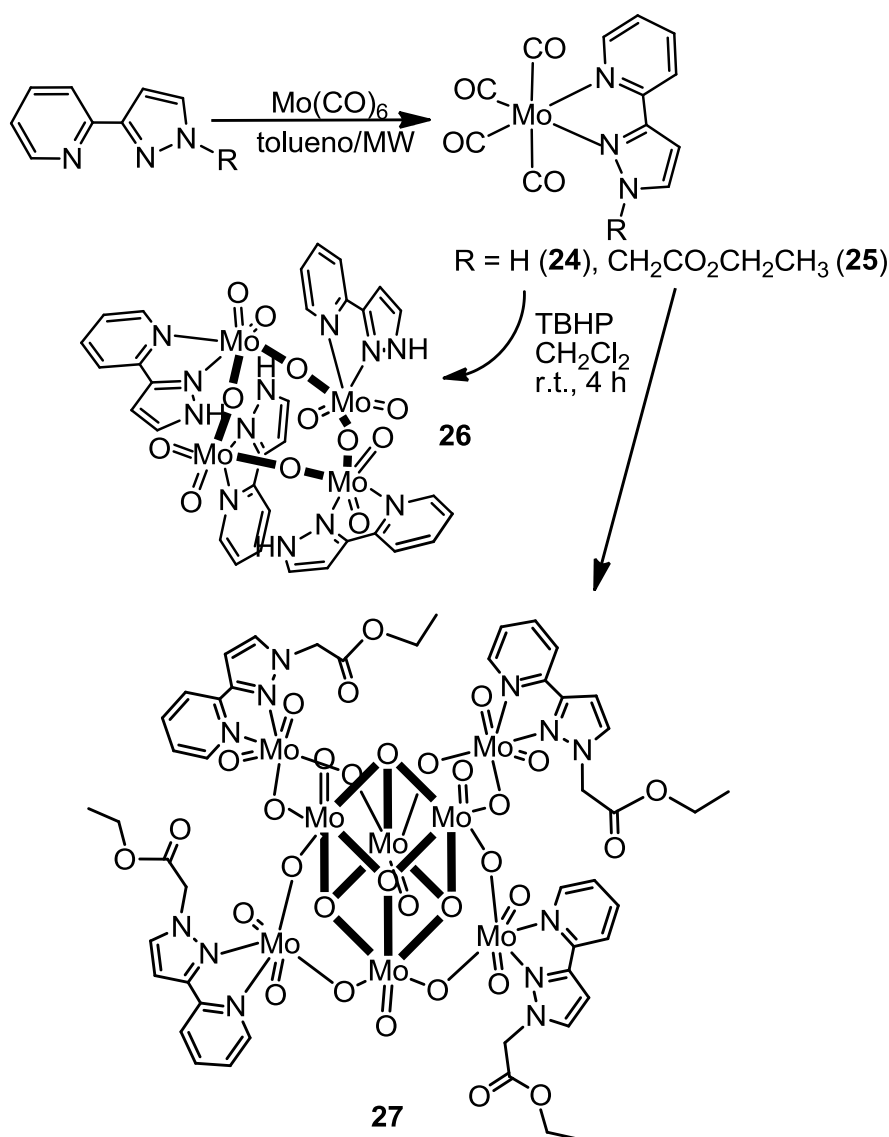
A reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) com TBHP, a 55 °C, usando dicloroetano como solvente, foi mais rápida na presença dos complexos oxidados (**22** e

23) comparativamente aos respetivos complexos precursores (**20** e **21**) que, primeiro, sofrem o passo da descarbonilação oxidativa. Durante este estudo, os testes catalíticos foram realizados com aquecimento por radiação microondas e com aquecimento recorrendo a um banho de óleo e, deste modo, observou-se que o primeiro método teve um efeito benéfico comparativamente ao segundo – a reação do Cy na presença do complexo **23** foi quase completa (97% de conversão) após 6 h a 55 °C e completa ao fim de 1 h a 75 °C⁸⁶.



Esquema 1.10. Síntese dos compostos **20-23**⁸⁵

Posteriormente, num estudo semelhante, foram sintetizados os complexos precursores $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$, com $\text{L} = 2$ -[3(5)-pirazolilpiridina (**24**) ou [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**25**)⁸⁶ (Esquema 1.11).



Esquema 1.11. Síntese dos compostos **24-27**⁸⁶

A descarbonilação oxidativa destes complexos, com excesso de TBHP, originou o complexo tetramérico $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{L}_4]$ (**26**) a partir de **24** e um complexo octamérico $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}\text{L}_4]$ (**27**) a partir de **25**⁸⁶. Também estes quatro complexos foram usados como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas. Estes testes mostraram que **26** e **27** apresentam melhores resultados do que os seus precursores iniciais (**24** e **25**) e ainda que são catalisadores heterogêneos estáveis para a epoxidação do Cy com TBHP, com conversões em relação ao epóxido correspondente a variar entre os 92 e os 100% às 24

h, a 55 °C. Estes desempenhos são favoravelmente comparáveis com os do estudo anterior, com L = derivado da bipyridina que, para além de formarem espécies menos ativas, originaram sistemas catalíticos heterogêneos, como é o caso do **22** e sistemas completamente homogêneos, como o **23**⁸⁵.

Este tipo de estudos contribui para uma melhor compreensão e conhecimento dos complexos tetracarbonilos do tipo Mo(CO)₄L, L = base de Lewis, bidentado, como precursores catalíticos para a epoxidação de olefinas.

1.1.4. Novos materiais sintetizados a partir de MoO₂Cl₂L (L=ligandos bidentados de azoto) em H₂O

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinações de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são definidos como materiais constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Assim, estes materiais são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a síntese de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas num único constituinte e a combinação adequada dos componentes leva à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não se encontram numa única substância. Nas últimas décadas tem sido dada uma atenção especial aos óxidos metálicos devido às suas aplicações em catálise, adsorção, eletrónica molecular, armazenamento de energia, materiais óticos e cerâmica^{87,88}.

A evolução desta química está completamente dependente da síntese de novos materiais que possuam estruturas únicas e propriedades específicas⁸⁹, apesar da sua síntese continuar a ser um grande desafio^{90,91}. De um modo geral, estes materiais podem ser preparados por três métodos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes (neste caso, destacam-se os híbridos que apresentam ligações químicas entre o componente orgânico e o inorgânico) e a partir da combinação dos dois métodos de interação referidos anteriormente.

Conciliando as técnicas hidrotérmicas com as propriedades direcionadoras e coordenantes dos ligandos orgânicos é possível isolar compostos orgânicos/inorgânicos estáveis e que retêm algumas características estruturais dos seus precursores⁹². O primeiro material oxocomplexo orgânico de molibdênio foi preparado a partir do isolamento e caracterização do $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ ⁹³. A caracterização exaustiva das fases unidimensionais $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3][\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ e $\text{Na}(\text{NH}_4)[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ permitiram determinar estruturalmente o composto anteriormente referido⁹⁴. As estruturas poliméricas baseadas nas cadeias poliédricas unidimensionais dos oxocomplexos de molibdênio são características de sistemas dimolibdatos e trimolibdatos⁹⁵⁻¹⁰⁰. Uma particularidade neste tipo de compostos é a ocorrência da partilha de uma das arestas entre poliedros adjacentes como parte do seu motivo estrutural.

As quatro classes principais de compostos em que o componente orgânico exerce uma grande influência na estrutura da subestrutura óxida inorgânica são os zeólitos, os materiais mesoporosos da classe MCM-41¹⁰¹, os materiais biomineralizados¹⁰² e os metais de transição com ligandos fosfato¹⁰³⁻¹⁰⁶. No final do séc. XX, Zubietta *et al.* descreveram uma quinta classe de compostos, a dos óxidos organonitrogenados de molibdênio¹⁰⁷⁻¹¹⁰. Uma subclasse dentro desta última família utiliza diversos ligandos para ligar óxidos monoméricos, clusters, ou cadeias que formem redes bidimensionais e/ou estruturas tridimensionais.

Os materiais híbridos de molibdênio são preparados, normalmente, por síntese hidrotérmica, a 160-200 °C, em que as soluções aquosas contêm o composto organonitrogenado e a fonte de molibdênio, que é geralmente Na_2MoO_4 , MoO_3 ou $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$. Este método permite a obtenção de cristais para a difração de raios-X. Por outro lado, tem-se verificado, nalguns casos, baixos rendimentos e formação de misturas de fases que exigem uma posterior separação mecânica. Nos últimos tempos, surgiram abordagens alternativas que usam como precursores os complexos derivados de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (*Vide* Secção 1.1.3). A hidrólise e condensação controladas de complexos monoméricos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ são uma via potencialmente interessante para a obtenção de híbridos orgânicos/inorgânicos de molibdênio.

A reação de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-Bipy})$ com água, a 100-120 °C, origina $\{[\text{MoO}_3(2,2'\text{-Bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ com uma estrutura cristalina contendo frações inorgânicas 1D e

polímeros orgânicos/inorgânicos ligados por ligações de hidrogénio O–H···O (Figura 1.10)¹¹¹⁻¹¹².

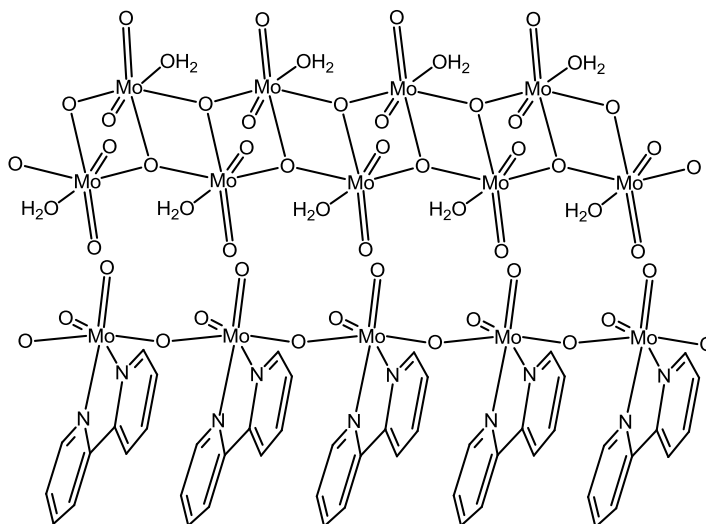


Figura 1.10. Estrutura do polímero $\{[\text{MoO}_3(2,2'\text{-bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ ^{111,112}

O centro cristalográfico independente Mo(1) no polímero orgânico-inorgânico unidimensional $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ (Figura 1.11a) encontra-se coordenado a dois grupos oxo terminais, a uma molécula bipy orgânica e a dois grupos oxo em μ_2 -ponte, ou seja, $\{\text{MoN}_2\text{O}_4\}$ com uma geometria que faz lembrar um octaedro distorcido (Figura 1.11b).

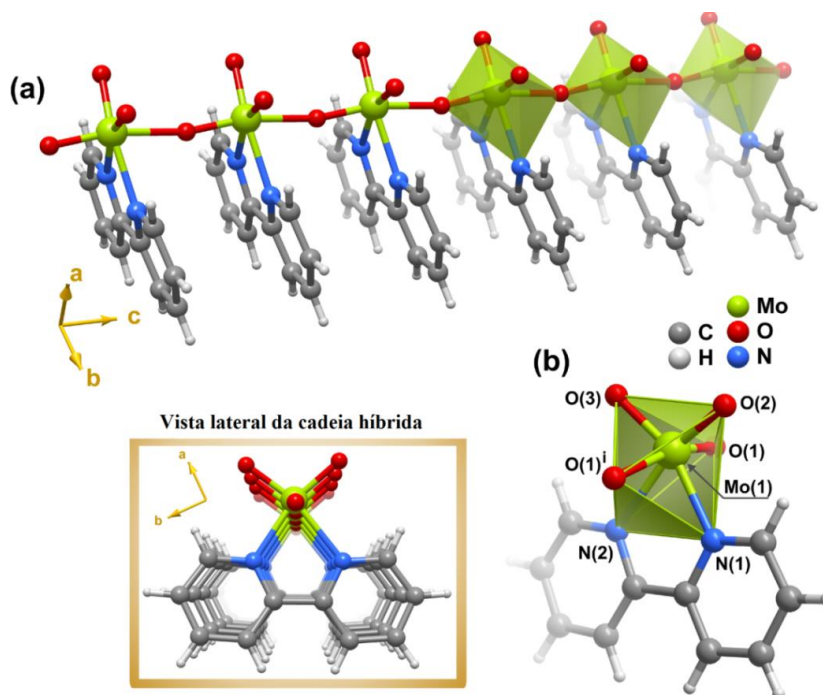


Figura 1.11. (a) Representação do polímero híbrido neutro $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ presente no complexo $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$; (b) Representação esquemática da geometria octaédrica distorcida de $\{\text{MoN}_2\text{O}_4\}$ em Mo(1)¹¹¹

O polímero inorgânico unidimensional $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Figura 1.12a) contém o outro centro de molibdênio(VI) independente, Mo(2), coordenado a três grupo oxo em μ_3 -ponte e a uma molécula de água. O octaedro $\{\text{MoO}_6\}$ (Figura 1.12b) é mais distorcido do que o octaedro do Mo(1).

Os dois polímeros do complexo $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ estão ligados por ligações de hidrogénio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, em que a molécula de água de $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ doa os dois átomos de hidrogénio aos átomos vizinho dos grupos oxo terminais $\text{Mo}=\text{O}$ do polímero $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})]\}_n$ adjacente. Estas interações são fortes e altamente direcionadas.

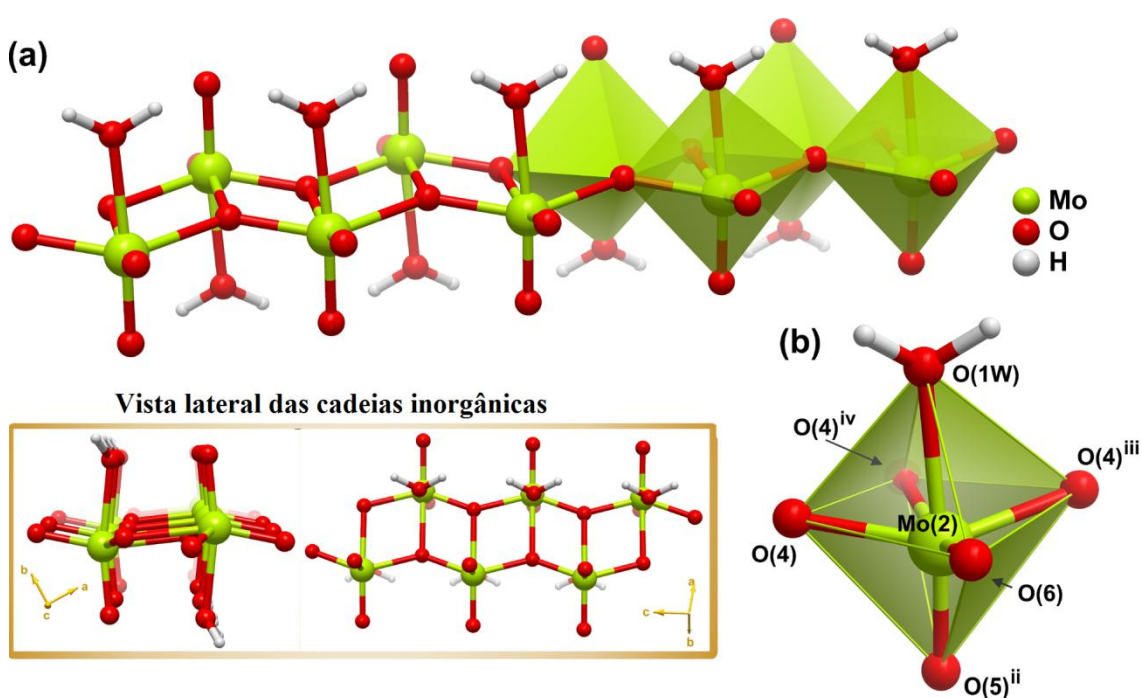


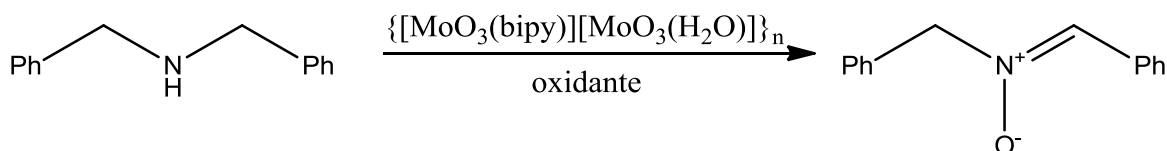
Figura 1.12. (a) Representação do polímero inorgânico $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ presente no complexo $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$; (b) Representação esquemática da geometria octaédrica distorcida de $\{\text{MoO}_6\}$ em Mo(2)¹¹¹

A síntese deste complexo com elevado rendimento e sob condições reacionais normais abriu caminho ao estudo das suas aplicações em catálise e verificou-se que tal composto era ativo, seletivo e estável na epoxidação do *cis*-cicloocteno usado como substrato padrão e também na oxidação de aminas secundárias a nitronas^{111,112}.

Se compararmos as conversões do *cis*-cicloocteno ao 1,2-epoxiciclooctano sem catalisador e com o complexo, $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$, como catalisador,

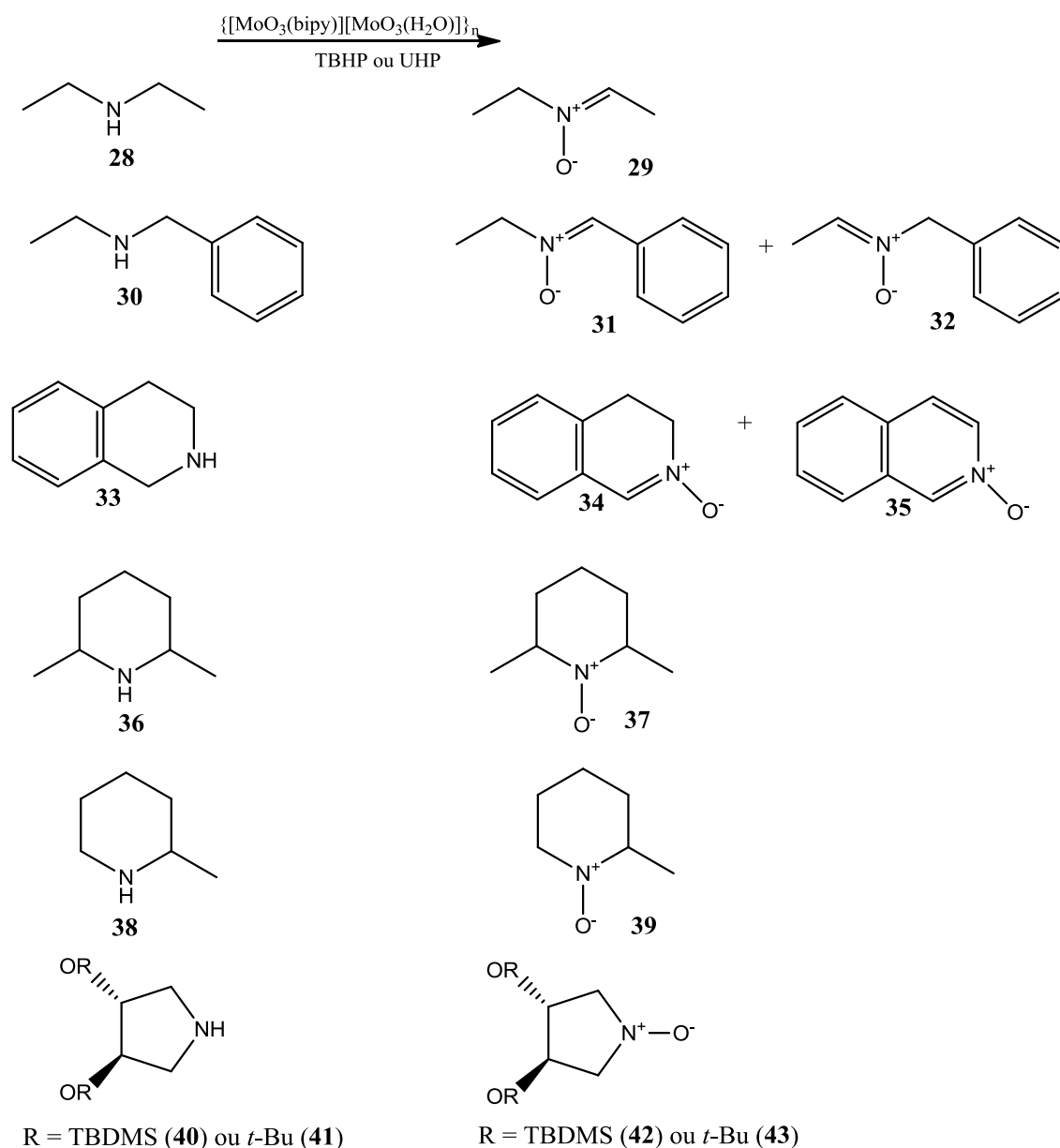
verifica-se que este contém espécies metálicas ativas para a epoxidação de olefinas. Não obstante, este catalisador é menos eficiente do que o $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ ⁸⁵.

Quanto ao desempenho catalítico do material híbrido $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ para a oxidação de amins secundárias a nitronas, a dibenzilamina foi utilizada como substrato padrão para estudar as melhores condições para a ocorrência deste tipo de reação (Equação 1.6)¹¹².



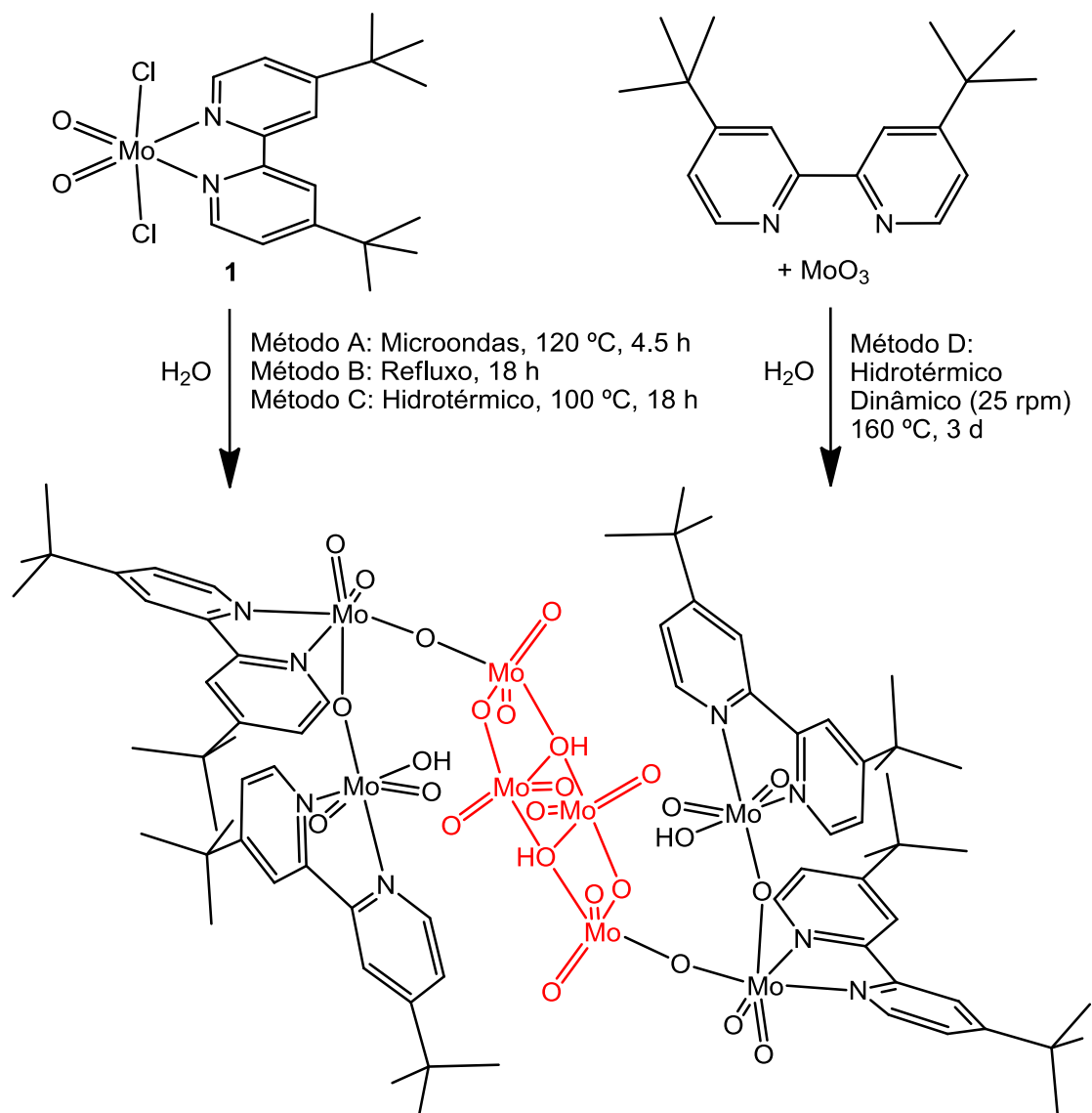
Equação 1.6. Oxidação da dibenzilamina à respectiva nitrona na presença do catalisador $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$

Após a otimização das reações condicionais o estudo foi estendido a outras amins acíclicas e cíclicas secundárias. As nitronas correspondentes foram obtidas com diferentes conversões dependendo da natureza da amina e do oxidante usados (Equação 1.7)¹¹². A dibutilamina (**28**) sofreu oxidação com valores de conversão semelhantes (54% com TBHP e 20% com UHP) aos da dibenzilamina quando se usou o TBHP como agente oxidante. O mesmo aconteceu para o etilbenzilamina (**30**) que, com TBHP, deu origem a uma mistura de nitronas regioisoméricas (**31** e **32**) numa razão de 4:1. Já a oxidação do tetrahydroisoquinolina (**33**) originou, quer com o TBHP quer com o UHP, a nitrona esperada (**34**) bem como o *N*-óxido de isoquinolina (**35**). A 2,6-dimetilpiperidina (**36**) foi a amina cíclica que sofreu oxidação com os melhores resultados (83%), mesmo quando realizada a grande escala. Em contrapartida, a 2-metilpiperidina (**38**) originou a nitrona correspondente (**39**) com um rendimento de apenas 45% com TBHP e 60% com UHP em metanol. As pirrolidinas substituídas (**40** e **41**) originaram as nitronas correspondentes (**42** e **43**, respetivamente) com baixos valores de conversão (29 e 27%, respetivamente), provavelmente devido à desproteção-O sob as condições de oxidação reacionais¹¹².



Equação 1.7. Oxidações de aminas acíclicas e cíclicas a nitronas, na presença de $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ ¹¹²

Em 2012, Gonçalves *et al.* investigaram também a reação de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}^t\text{BuBipy})$ em água, a 100-120 °C, tendo-se originado, neste caso, $[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{di-}^t\text{BuBipy})_4]$ (Esquema 1.12)¹¹³. Este composto também pode ser preparado por síntese hidrotérmica a partir de uma solução aquosa contendo MoO_3 e $\text{di-}^t\text{BuBipy}$ (Esquema 1.12).

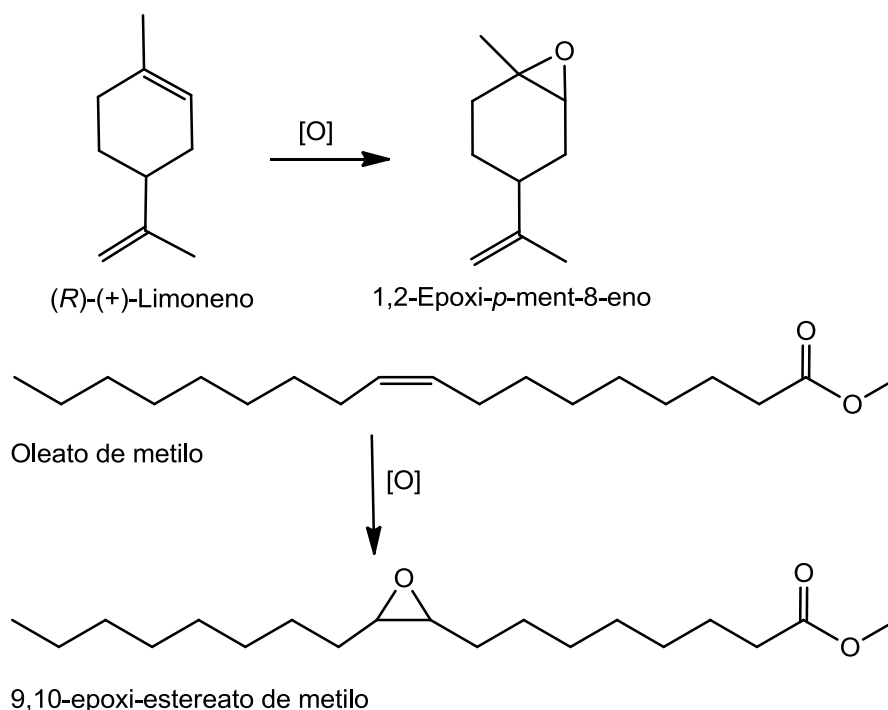


Esquema 1.12. Representação esquemática da síntese do complexo $[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{di-}^t\text{BuBipy})_4]$ ¹¹³

Este complexo octanuclear pode ser dividido em duas partes distintas: o núcleo interno, composto por quatro centros de molibdênio, $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O})_2]$, puramente inorgânico e o ambiente esférico híbrido envolvente.

O núcleo inorgânico $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O})_2]$ é apenas constituído por quatro $\{\text{MoO}_5\}$ de geometria pirâmide quadrada distorcida ligadas umas às outras por partilha de aresta¹¹³.

O composto, $[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{di-}^t\text{BuBipy})_4]$, foi ainda estudado como catalisador, com resultados promissores, na epoxidação do (R)-limoneno e do oleato de metilo, escolhidos como substratos devido à elevada abundância na biomassa vegetal como matéria-prima renovável para a indústria química (Equação 1.8)¹¹³.



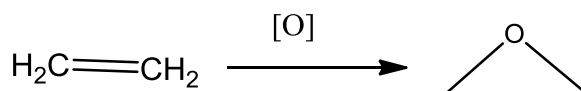
Equação 1.8. Reações de epoxidação estudadas com o $[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{di-}^t\text{BuBipy})_4]$ como catalisador¹¹³

Estas reações de epoxidação ocorreram sob condições reacionais suaves (55 °C, ar) e com o TBHP como agente oxidante. As reações do limoneno e do oleato de metilo originaram os respectivos monómeros com seletividades e conversões bastante satisfatórias (89% de seletividade ao 1,2-epoxi-*p*-met-8-eno com uma conversão do limoneno de 96%; 99% de seletividade ao 9,10-epoxi-estereato de metilo com 94% de conversão do oleato de metilo – valores ao fim de 24 h).

Salienta-se o facto da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, num único material, ter levado ao desenvolvimento de uma nova área na ciência dos materiais. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos têm evoluído como uma temática de estudos muito atraente, devido à sua grande versatilidade e potencialidade, associada ao carácter multidisciplinar, que requer a associação de cientistas de diversos domínios. A expectativa de expansão desta área do conhecimento é ilimitada, consequência das infinitas possibilidades de combinações dos componentes e das novas aplicações que surgirão desses estudos.

1.2. A importância da epoxidação catalítica de olefinas

Os alcenos, ou olefinas, são hidrocarbonetos insaturados, que apresentam como principal característica da sua estrutura, pelo menos, uma ligação dupla carbono – carbono (C=C). A presença desta ligação torna estes compostos mais reativos que os alcanos. Portanto, as olefinas podem participar numa enorme variedade de reações, tais como, reações de adição, alquilação, dimerização, polimerização, epoxidação (Equação 1.9), entre outras¹¹⁴⁻¹¹⁶.



Equação 1.9. Equação da epoxidação do eteno¹¹⁴⁻¹¹⁶

A epoxidação consiste numa reação de transferência de oxigénio em que os átomos de carbonos da ligação dupla passam a estar ligados ao mesmo átomo de oxigénio formando um anel cuja forma se aproxima de um triângulo equilátero (Equação 1.9). O agente eletrofílico tanto pode ser oxigénio molecular como oxigénio presente em perácidos orgânicos (ácidos percarboxílicos), peróxido de hidrogénio ou alquilperóxidos (Figura 1.14) Os produtos formados nesta reação são designados por epóxidos ou oxiranos e não são mais do que éteres cíclicos que devido à tensão inerente ao anel são mais reativos que os outros éteres.

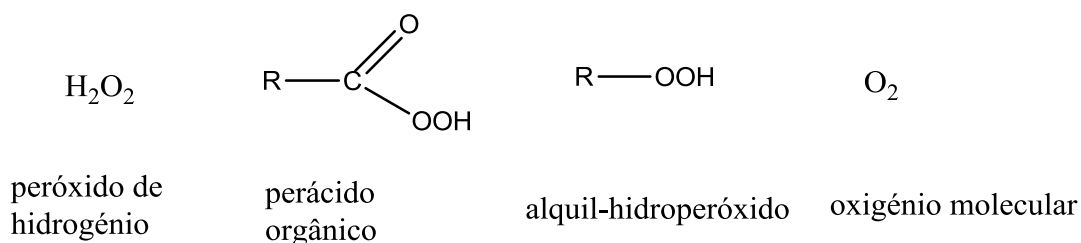
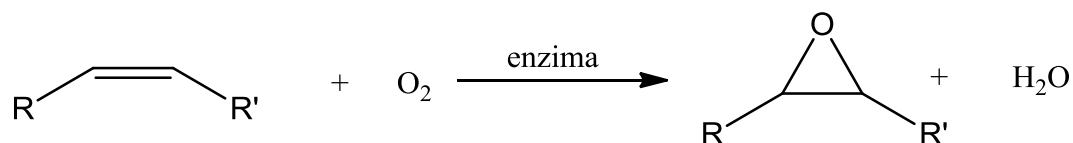


Figura 1.14. Oxidantes ativos na epoxidação de olefinas

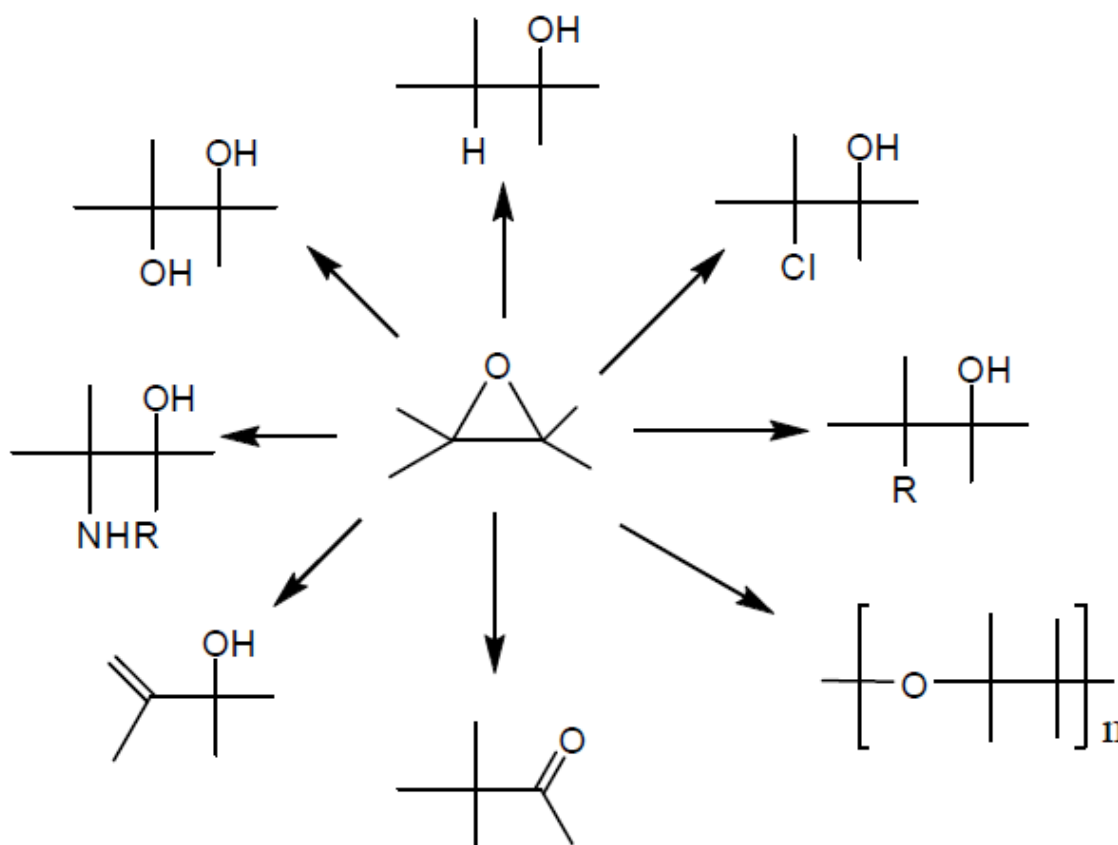
Os epóxidos são de extrema importância porque encontram-se envolvidos em inúmeras reações, como por exemplo, metabolismo de vários compostos aromáticos e alifáticos em plantas e animais. A reação de epoxidação de olefinas pode ser catalisada no sistema biológico por enzimas que permitem a seletividade e a estereosseletividade

da reação. Estas enzimas, as mono-oxigenases, ativam o oxigênio molecular incorporando um dos átomos no substrato e reduzindo o outro a água^{116,117} (Equação 1.10).



Equação 1.10. Conversão de olefinas em epóxidos catalisada por mono-oxigenases^{116,117}

A utilização de epóxidos como intermediários em síntese química advém da facilidade com que os epóxidos sofrem a abertura do anel formando compostos bifuncionais (Esquema 1.13).



Esquema 1.13. Possíveis transformações do epóxidos (R = alquilo ou arilo)

1.3. A catálise

A catálise é a chave para as transformações químicas. A maioria das sínteses industriais e quase todas as reações biológicas requerem catalisadores. Além disso, a catálise é considerada atualmente a tecnologia mais importante na proteção ambiental^{118,119}.

Um catalisador é, segundo Ostwald (1985), uma substância que acelera uma reação química sem afetar a posição de equilíbrio¹¹⁹. Os catalisadores são, desta forma, substâncias que aumentam a velocidade de uma reação sem serem consumidos durante a mesma. Os catalisadores são amplamente usados na natureza, na indústria e no laboratório e estima-se que contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Os catalisadores apresentam uma função crescente na procura de um ambiente mais limpo, tanto através da destruição de poluentes como através do desenvolvimento de processos industriais mais limpos com menor formação de produtos secundários¹¹⁸. Além da sua importância econômica e da sua contribuição para a qualidade de vida, os catalisadores são interessantes pela sutileza com que realizam as suas tarefas. Os catalisadores têm efeitos meramente cinéticos, aceleram uma reação termodinamicamente possível e proporcionam novas vias de reação com menores energias de ativação. A utilização de processos catalíticos ao nível da indústria acarreta diversas vantagens, a mais relevante de todas é que, para muitas reações químicas, mesmo sendo termodinamicamente muito favoráveis, o equilíbrio não é estabelecido em tempo razoável, quando na ausência de catalisador. É ainda de realçar que, mediante a utilização de um catalisador, poderão realizar-se reações em condições menos energéticas, de menor temperatura e pressão, de onde um considerável ganho de energia, assim como a redução de reações secundárias e, conseqüentemente, a formação de um menor número de produtos secundários. O entendimento dos mecanismos das reações catalíticas tem aumentado bastante nos últimos anos por causa da disponibilidade de moléculas isotopicamente marcadas, da melhoria dos métodos para determinar as velocidades reacionais, da melhoria das técnicas espectroscópicas e de cálculos de orbitais moleculares muito mais confiáveis^{118,119}.

1.3.1. Catálise oxidativa

As reações de oxidação podem ilustrar o conceito anterior. De uma forma geral, as oxidações catalíticas podem distinguir-se em diferentes grupos, dependendo do tipo de mecanismo que lhes está associado^{118,119}:

- Quando o catalisador é responsável pela indução da formação de radicais, que podem promover a reação do substrato com o oxigénio no seu estado fundamental, temos um mecanismo de auto-oxidação;
- Nas reações de transferência de oxigénio, o dador cede, pelo menos, um átomo de oxigénio a um metal de transição, dando origem a intermediários do tipo O=Metal, que transferem o átomo de oxigénio para o substrato;
- Por fim, existem ainda as reações de oxidação envolvendo substratos coordenados ao metal.

Devido ao facto de serem muito exotérmicas, as reações de oxidação podem ver afetada a sua seletividade. Um bom catalisador de oxidação deve reunir um determinado conjunto de propriedades fundamentais^{118,119}:

- O catalisador deve ser capaz de ativar seletivamente o oxidante e ser ambientalmente benigno;
- O catalisador não deve catalisar a sua decomposição;
- O catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não seletiva;
- O catalisador deve ser estável;
- A reciclagem do catalisador deve ser fácil e quantitativa.

1.3.2. Catálise homogénea versus catálise heterogénea

Os numerosos catalisadores conhecidos hoje podem ser caracterizados de acordo com vários critérios: estrutura, área de aplicação ou estado de agregação¹¹⁹.

Uma possibilidade é classificá-los de acordo com o estado de agregação em que atuam. De acordo com este critério, os catalisadores podem ser, de forma simplificada, divididos essencialmente em dois grandes grupos: homogéneos e heterogéneos^{119,120}. A principal diferença entre os catalisadores homogéneos e heterogéneos reside na fase em

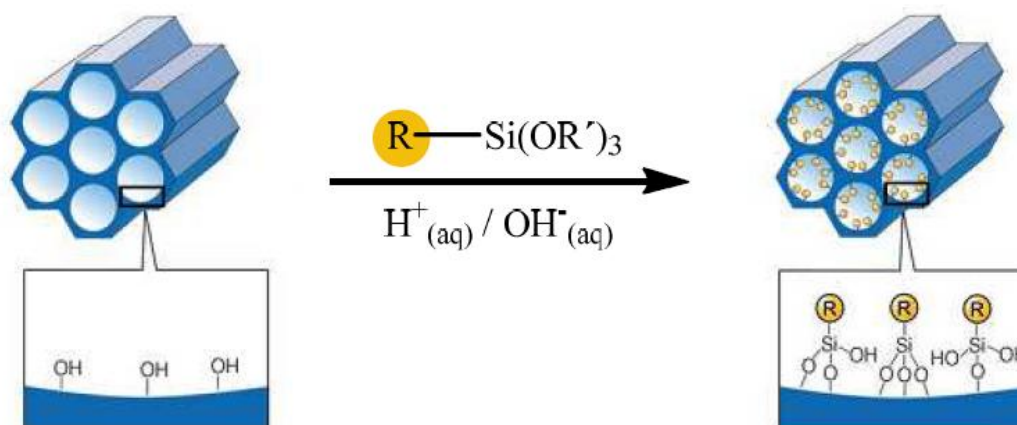
que estes se encontram. Na catálise homogénea, tanto o catalisador como os reagentes estão na mesma fase (geralmente líquida). Na catálise heterogénea, os catalisadores são sólidos e catalisam reações em que os reagentes estão na fase líquida ou na fase gasosa.

Do ponto de vista prático, a catálise homogénea é a mais atrativa porque é altamente seletiva para a formação de um produto desejado. No entanto, os catalisadores heterogéneos são mais resistentes a temperaturas elevadas e assim tornam possível uma ampla gama de condições operacionais. Outro motivo para o seu uso é que não são necessárias etapas extras para separar o produto do catalisador. Tirando partido das vantagens dos dois sistemas catalíticos a tendência será para o desenvolvimento de catalisadores quimicamente homogéneos mas fisicamente heterogéneos e, deste modo, surgiu a necessidade de heterogeneização de catalisadores homogéneos^{119,120}.

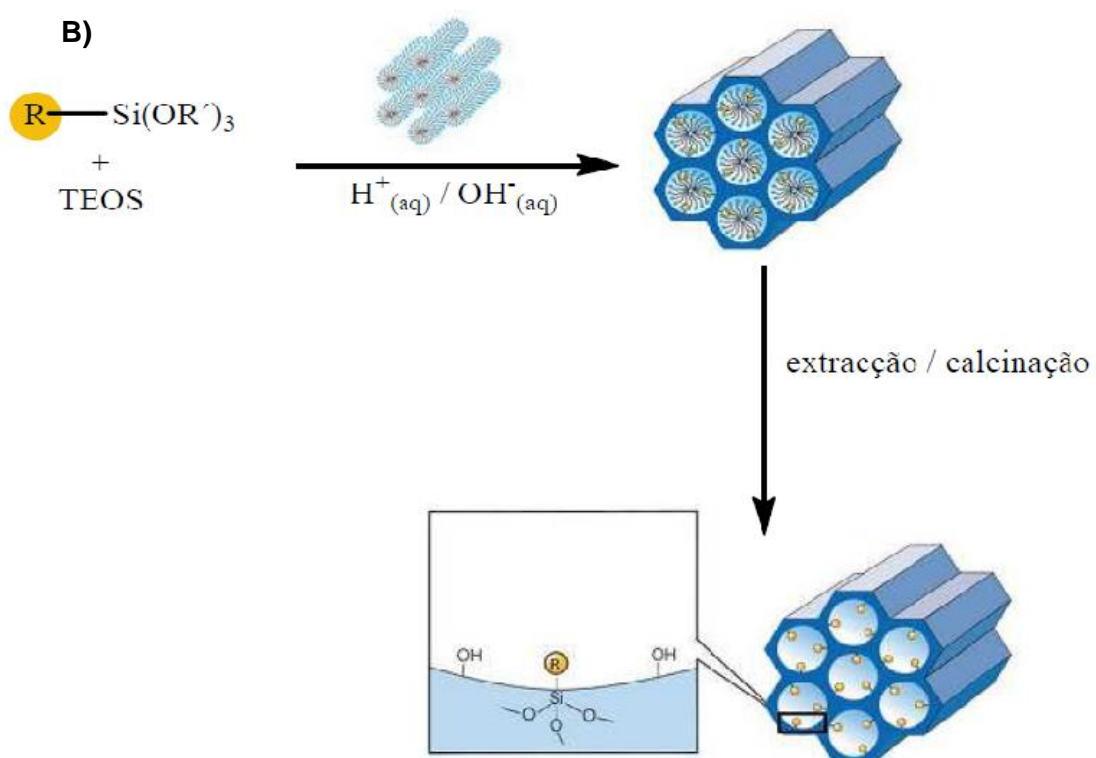
1.3.3. Heterogeneização de catalisadores homogéneos

Os complexos de molibdénio(VI) são catalisadores versáteis na oxidação de substratos orgânicos¹²¹⁻¹³¹. Desde os anos 60 que estes catalisadores são usados na epoxidação industrial do propileno com TBHP (Halcon^{129,130} e ARCO¹³¹). A heterogeneização de catalisadores de molibdénio em materiais inorgânicos, especialmente em peneiros mesoporosos, é um tema de investigação muito ativo^{101,132,133}. Ao longo dos anos, tem-se observado uma evolução crescente no desenvolvimento de técnicas de imobilização, desde a técnica de “grafting” direto, indireto (Esquema 1.14, A) ao método de co-condensação (Esquema 1.14, B), passando pela coordenação a um grupo espaçador^{39,134-145}, até à heterogeneização através de materiais híbridos^{111-113,146,147}, polímeros¹⁴⁸⁻¹⁵² ou líquidos iónicos¹⁵³⁻¹⁵⁶.

A)



B)



Esquema 1.14. A) Representação esquemática do “grafting” indireto;
 B) Representação esquemática do método de modificação química de silicatos mesoporosos por co-condensação

Heterogeneização de catalisadores homogêneos em materiais mesoporosos

De acordo com a definição aceita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os materiais porosos podem classificar-se, consoante o diâmetro dos seus poros, cavidades ou canais, com a seguinte terminologia¹⁵⁷: a) microporosos: diâmetro de poro $\leq 20 \text{ \AA}$ (ex.: zeólitos), b) mesoporosos: diâmetro de poro $20 - 500 \text{ \AA}$ (ex. MCM-41 e MCM-50) e c) macroporosos: diâmetro de poro $\geq 500 \text{ \AA}$.

A utilização de materiais porosos é vantajosa, uma vez que permite essencialmente o aproveitamento das suas microestruturas para a entrada de moléculas dentro das suas cavidades. Os materiais mesoporosos são os mais usados em termos catalíticos devido às suas propriedades estruturais.

Em 1992, com a descoberta de uma nova família de peneiros moleculares mesoporosos, designada genericamente por M41S, por cientistas da *Mobil Oil Corporation*, deu-se início a uma nova era na química dos materiais. Esta nova família possui poros com tamanhos bem definidos, uniformes, com áreas superficiais na ordem dos $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetros de poros da ordem de $15-100 \text{ \AA}$ ¹³². Desta família fazem parte três mesoestruturas ordenadas, com diferentes arranjos dimensionais: o MCM-41 (arranjo dimensional hexagonal), o MCM-48 (arranjo dimensional cúbico) e o MCM-50 (arranjo dimensional laminar) (Figura 1.15).

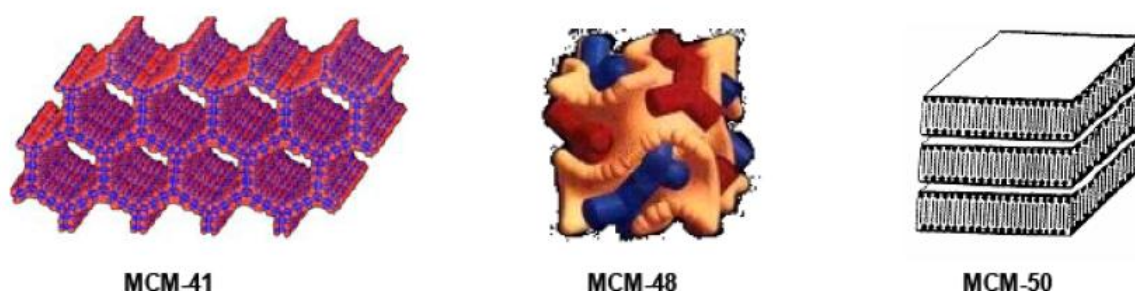


Figura 1.15. Representação esquemática da família M41S¹³²

A sigla MCM advém da abreviatura de *Mobil Crystalline Materials*. Estes materiais contrastam com outros materiais mesoporosos, como a sílica, a alumina, os silicatos e os materiais lamelares modificados, que possuem uma distribuição irregular de poros e uma grande distribuição no tamanho dos mesmos. As características mais importantes do material MCM-41 são a sua elevada porosidade e área superficial, bem

como a controlável distribuição regular do tamanho de poros. As paredes entre os poros têm uma espessura de, aproximadamente, 1 nm e são estruturalmente semelhantes às sílicas amorfas¹³².

Aplicações em catálise oxidativa

As elevadas áreas superficiais, o grande diâmetro de poros e a densidade de grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) à superfície dos materiais desta família promovem a fixação de complexos ativos, reduzem a restrição de difusão dos reagentes e possibilitam a ocorrência de reações envolvendo moléculas volumosas. O material MCM-41 é o mais estudado em estudos catalíticos devido à sua fácil preparação^{39,101,132-145}.

A superfície destes materiais contém grupos $\text{Si}-\text{OH}$ em elevado número e com reatividades diferentes. Na Figura 1.16 observa-se os três tipos de silanóis na superfície do material, a saber: a) Simples $[(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{OH}]$; b) Com ligações de hidrogénio $[(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{OH} \cdots \text{OH}-\text{Si}(\text{SiO})_3]$ e c) Geminais $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$, sendo os mais reativos os dos tipo a) e c).

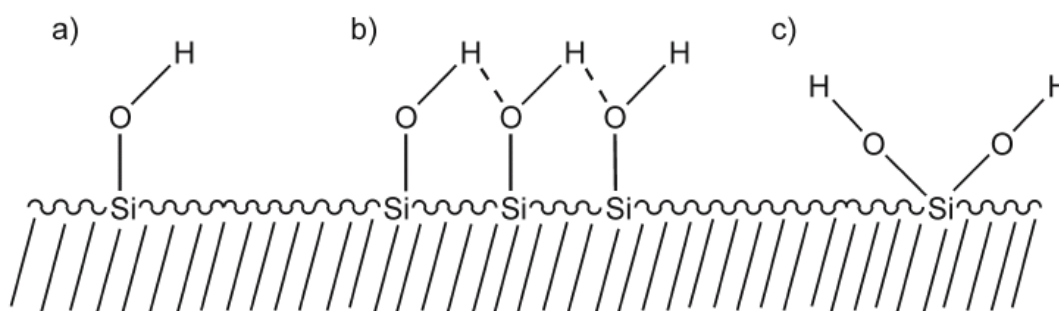


Figura 1.16. Representação dos silanóis na superfície^{101,132}

Um dos métodos mais importantes para conseguir a formação de ligações covalentes estáveis entre moléculas orgânicas e a superfície do suporte é a modificação pós-síntese do material por ancoragem dos grupos funcionais. Os grupos orgânicos podem ligar-se à superfície por uma, duas ou três ligações siloxano em ponte (Figura 1.17).

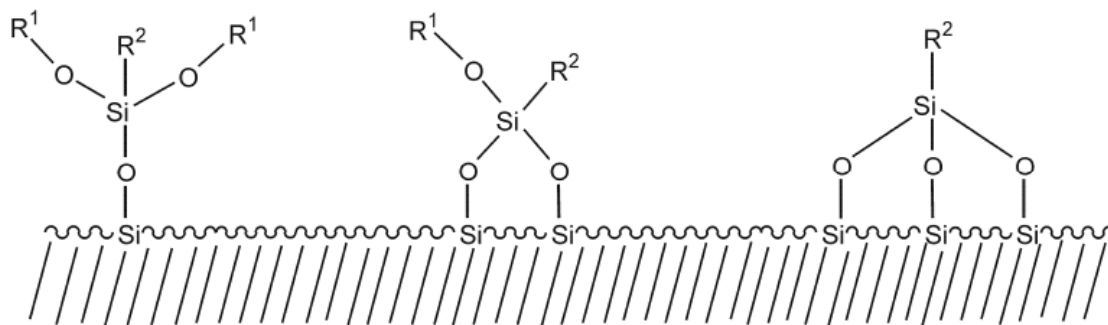


Figura 1.17. Representação dos silanóis funcionalizados^{101,132}

Os primeiros estudos catalíticos realizados tinham por base a substituição dos átomos de silício no MCM-41 por outros metais. As espécies ativas foram incorporadas durante a síntese e os materiais, posteriormente, dopados e aplicados como catalisadores em catálise ácida e oxidativa. Gradualmente foi ocorrendo o desenvolvimento de catalisadores baseados em MCM-41 por deposição de heteroátomos na superfície da estrutura mesoporosa. Estes estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de melhorar a fixação de complexos cataliticamente ativos nas paredes dos poros da estrutura mesoporosa, combinando assim as vantagens da catálise homogênea com um suporte heterogêneo. A heterogeneização das espécies ativas aumenta a eficiência global de um dado processo catalítico uma vez que permite a reciclagem do catalisador e o facto de este estar confinado num sistema mesoporoso também o torna mais seletivo ao tamanho e/ou forma do substrato, aumentando assim a especificidade de uma dada reação. Além disso, se os grupos funcionais estiverem ligados covalentemente à superfície, a lixiviação é minimizada¹⁵⁸. De modo a aumentar o potencial catalítico deste tipo de materiais, têm sido desenvolvidos vários trabalhos na área de modificação das suas paredes inorgânicas^{159,160}.

Segundo a literatura, alguns estudos com complexos de Mo(II) em catálise de epoxidação de olefinas, apresentam conversões ao fim de 24 horas por volta dos 81%¹⁶¹, para o caso do *cis*-cicloocteno (Cy), enquanto para complexos de Mo(IV) as conversões atingem os 56%¹⁶², demonstrando que, nalguns casos, os complexos de Mo(II) também se apresentam como catalisadores ou precursores de catalisadores promissores. Também segundo a literatura, quando se introduzem estes complexos num material de suporte, como é o caso do material mesoporoso MCM-41, estas conversões

umentam. Para os complexos de Mo(IV) a conversão do Cy é de 62%¹⁶². No caso dos complexos de Mo(II) a conversão para o Cy é de 80% e pode chegar aos 100% no caso de estireno¹⁶¹. Assim pode-se dizer que quer os complexos de Mo(II) como os de Mo(VI), quando imobilizados em suportes mesoporoso, apresentam melhores resultados tornando-os assim muito atrativos, para a continuação do estudo do seu comportamento catalítico, comparativamente com os mesmos complexos não funcionalizados.

Também o grupo de W. Thiel tem dedicado parte da sua investigação à modificação química de sílicas com o ligando (3-trimetoxisililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (Figura 1.18). Após complexação com o diperoxo MoO(O₂)₂, as amostras, no estado sólido, exibiram boa atividade catalítica na epoxidação do *cis*-cicloocteno, usando TBHP como agente oxidante, e excelente estabilidade quanto à lixiviação^{141,142,146}.

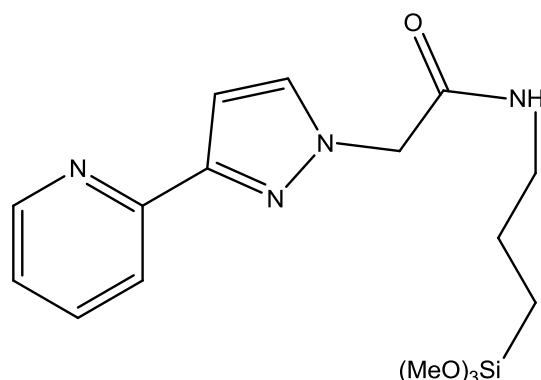
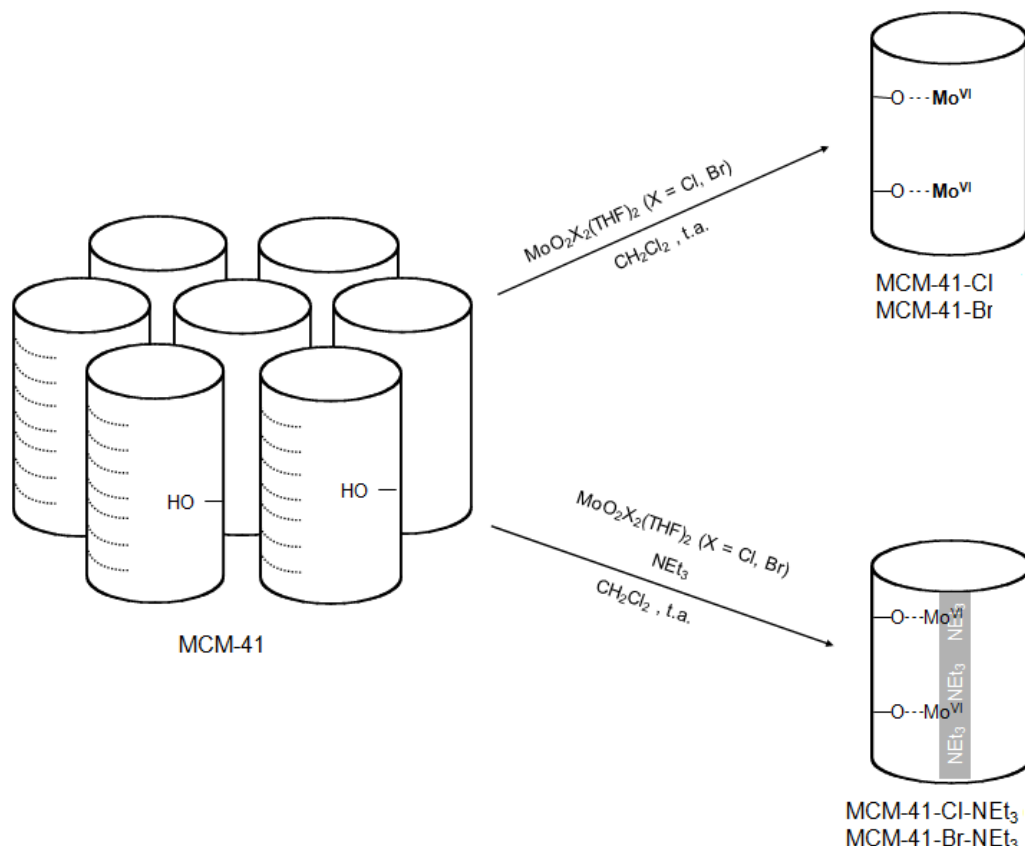


Figura 1.18. Estrutura do ligando (3-trimetoxisililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida

Nas últimas duas décadas, o nosso grupo de trabalho interessou-se também pela modificação química, principalmente, dos materiais MCM-41 e MCM-48 usando o método de síntese indireta^{134,163,164}. Conseqüentemente, foram preparados novos materiais com os dioxocomplexos do tipo MoO₂X₂L₂ (X = Cl, Br; L = THF, DMF) através da libertação do haleto de hidrogênio, HX, atingindo percentagens de metal na ordem dos 0.5 os 1.0%. Estes complexos foram imobilizados por impregnação direta em diclorometano, nos canais de suporte MCM-41 (Esquema 1.15) originando os catalisadores MCM-41-X (X = Cl, Br) com cerca de 1% em massa de metal (quantidade mínima de metal ancorado, na ausência de agentes ativadores de superfície. Quando se usou trietilamina nas reações de ancoragem, obtiveram-se os catalisadores MCM-41-X-NEt₃ (X = Cl, Br) com uma quantidade metálica superior (Esquema 1.15)¹⁶³.

Os materiais modificados MCM-41-X (X = Cl, Br) foram testados como catalisadores na epoxidação de olefinas em fase líquida, usando o *cis*-cicloocteno como substrato e o TBHP como oxidante, a 55 °C, tendo-se obtido excelentes atividades catalíticas e seletividades, com conversões de aproximadamente 90% ao fim de 7 h. Já os materiais MCM-41-X-NEt₃ são menos ativos na epoxidação do *cis*-cicloocteno¹⁶³.



Esquema 1.15. Representação esquemática da imobilização dos complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ no MCM-41 em diferentes condições

Também o composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N})$ (N,N = 2,2'-bis[(4S)-4-benzil-2-oxazolina]) e o respectivo material funcionalizado MCM-41- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N})$ (Figura 1.19) foram preparados e estudados como catalisadores na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP como oxidante, exibindo atividades iniciais de 147 e 255 mol mol_{Mo}⁻¹h⁻¹, respectivamente, com uma seletividade ao epóxido de 100%, ou seja, a atividade catalítica melhora, neste caso, com a funcionalização do composto inicial⁵².

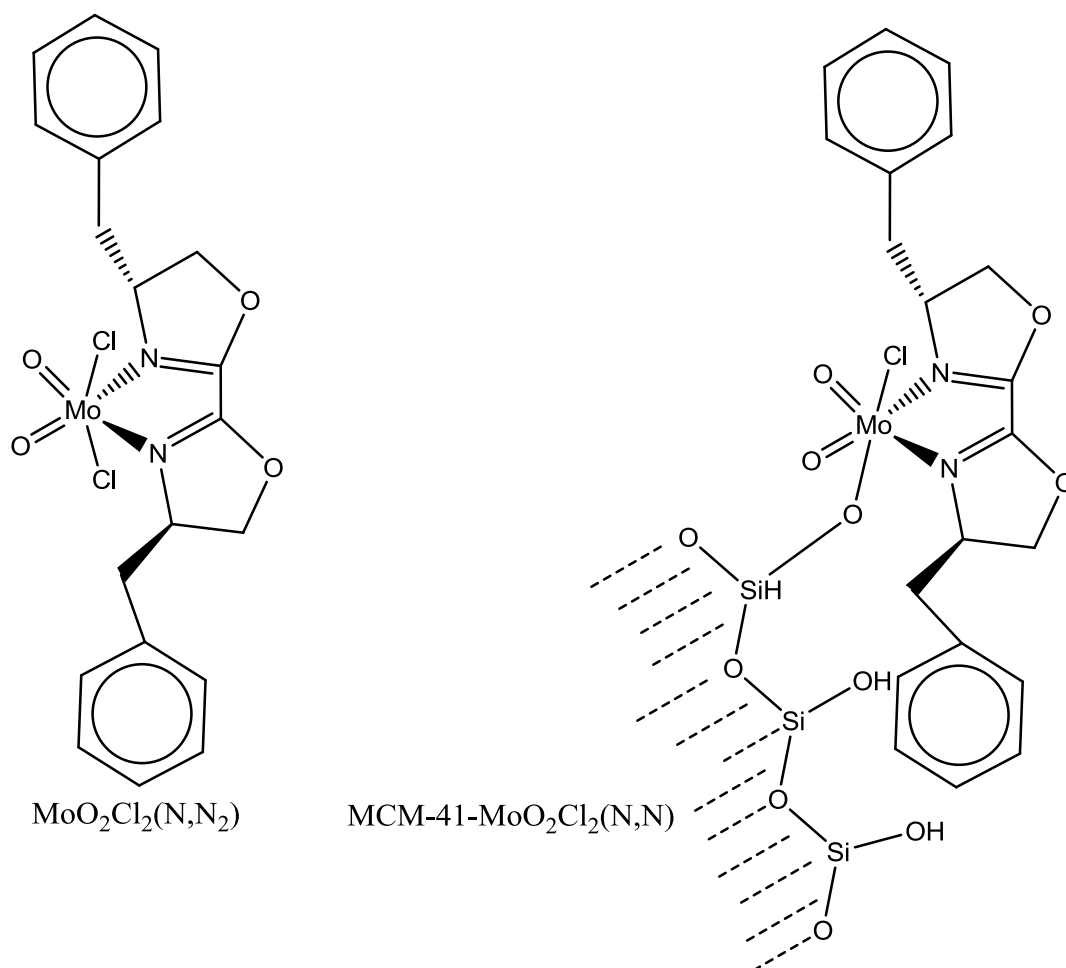


Figura 1.19. Figura representativa do composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N})$ ($\text{N,N} = 2,2'$ -bis[(4S)-4-benzil-2-oxazolina]) e do respectivo material funcionalizado $\text{MCM-41-MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N})$ ⁵²

Foram ainda realizados testes catalíticos com o *trans*- β -metilestireno como substrato e com o cumeno como oxidante⁵².

Outra abordagem para a inserção de dioxocomplexos metálicos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ nos materiais mesoporosos passou pela sua coordenação a um grupo espaçador, normalmente um quelante, como por exemplo, os ligandos bidentados 3-trimetoxissililpropil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (referido anteriormente, Figura 1.18)¹⁴¹⁻¹⁴⁶, bipyridina¹⁴³, 1,4-diazabutadieno^{162,165} e pirazolilpiridina⁴² que se encontram ligado covalentemente aos grupos nucleófilos na superfície do material. Por exemplo, o material $\text{MCM-41-MoO}_2\text{Cl}_2.\text{PP}$ (PP = pirazolilpiridina) (Figura 1.20) ao final de 2 horas, atinge uma conversão no epóxido de, sensivelmente, 70% com 100% de seletividade⁴².

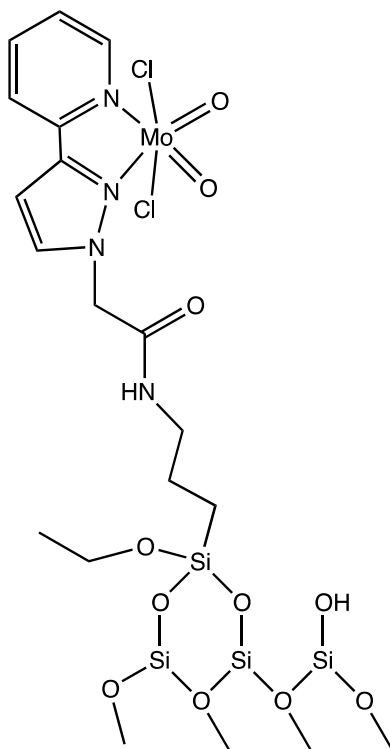
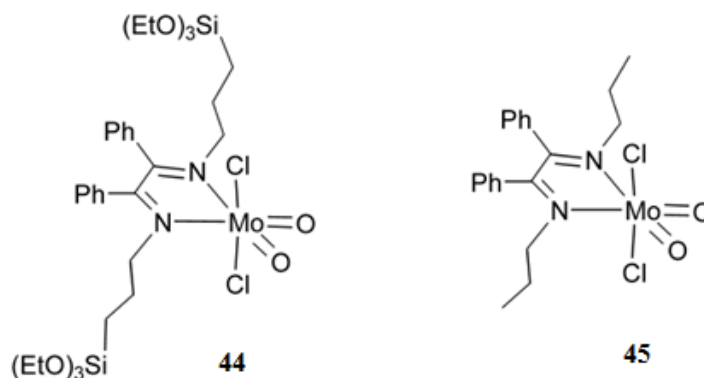


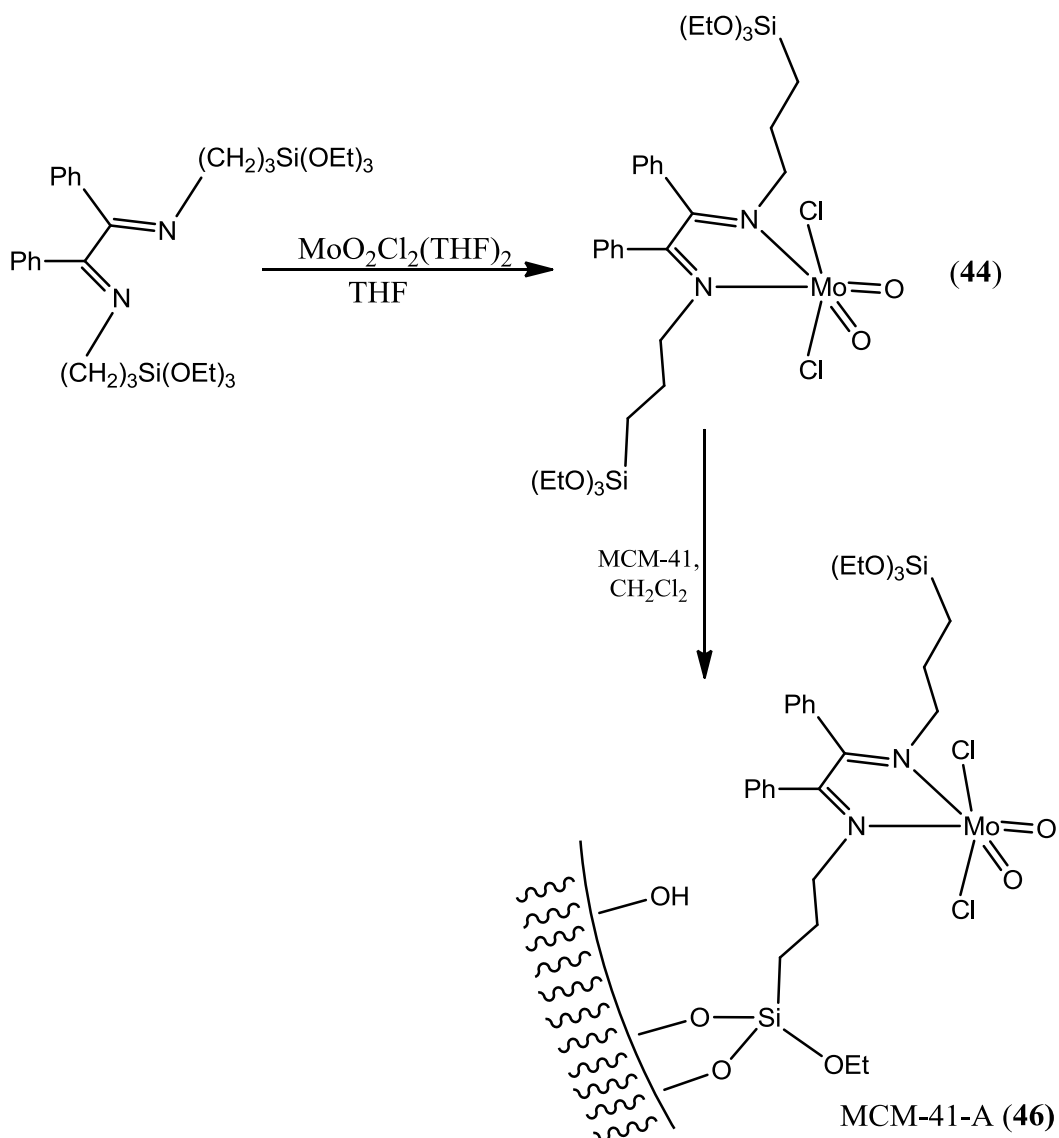
Figura 1.20. Figura representativa das espécies dioxo de Mo ligadas covalentemente aos grupos silanol MCM-41, para o material MCM-41-MoO₂Cl₂.PP⁴²

No que diz respeito aos complexos de molibdênio(VI) com ligandos bidentados do tipo 1,4-diazobutadieno substituídos, estes foram descritos como catalisadores homogêneos ativos e estáveis para a epoxidação de olefinas com TBHP como fonte de oxigênio³⁸. As propriedades catalíticas do MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃] (**44**) foram estudadas na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP a 55 °C e, ao fim de 1 h de reação, o valor do TOF foi de 18 mmolg_{cat}⁻¹h⁻¹ enquanto ao fim de 24 h, a seletividade ao respectivo epóxido foi de 96% e a conversão de 56%, valores comparáveis aos de outros catalisadores pertencentes à família dos oxocomplexos de molibdênio(VI) com ligandos 1,4-diazobutadieno sem substituintes aromáticos, usados em condições reacionais idênticas³⁸. O complexo MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃] (**45**) foi também testado como catalisador em fase homogênea, no mesmo tipo de reação. Neste caso, obteve-se um rendimento de 90% ao fim de 24 h¹⁶⁵.



Os resultados catalíticos obtidos na presença de MCM-41-A (obtido por imobilização direta, Esquema 1.16) são comparáveis com os obtidos em fase homogênea para o complexo **44** (100% de seletividade e 65% de conversão), o que sugere que o mecanismo reacional é semelhante¹⁶⁵. A estabilidade deste material foi estudada por reutilização do sólido recuperado em três ciclos reacionais consecutivos, onde se observou uma pequena perda de atividade catalítica do primeiro para o segundo ciclo, mas depois verificou-se uma constância nos valores, o que indica que os sólidos reciclados funcionaram como catalisadores heterogêneos¹⁶⁵.

Pode-se então dizer que os materiais mesoporosos funcionalizados têm sido utilizados como suportes em reações catalíticas de oxidação com resultados variáveis devido ao facto de haver muitas vezes problemas de lixiviação do primeiro ciclo para os seguintes¹⁵⁸.



Esquema 1.16. Preparação do composto **44** e do material **MCM-41-A (46)**

1.3.4. Heterogeneização de catalisadores homogêneos com Líquidos Iônicos - suas propriedades físico-químicas

Hoje em dia, vive-se na sociedade um sentimento de que há que proteger e ter práticas diárias de acordo com normas ambientais. Esse sentir tem chegado também à química, o que levou ao surgir da “química verde”, que instigou a necessidade de inovar e tornar mais eficientes os processos de produção mas, ao mesmo tempo, fazer com que estes sejam mais sustentáveis ao nível ambiental. Neste contexto surgem os líquidos iônicos (LIs) como substituintes dos solventes orgânicos convencionais. Apresentam

pontos de fusão inferiores a 100°C, são pouco viscosos e podem ser manuseados como solventes normais. Para além de serem não-voláteis, são não-inflamáveis, são estáveis termicamente e apresentam elevada polaridade, pelo que conseguem solubilizar complexos inorgânicos apesar de continuarem a ser imiscíveis na maior parte dos hidrocarbonetos^{166,167}. Os LIs permitem ainda a modelação e a adoção das suas propriedades físico-químicas a uma determinada situação específica pela escolha precisa do catião e do anião, sendo considerados, por isso, materiais avançados com um vasto campo de aplicação, muito para além do seu uso como solventes em síntese^{168,169}.

Estes compostos despertaram grande interesse em domínios como a eletroquímica¹⁷⁰, baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos¹⁷¹ e como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas¹⁷²⁻¹⁷⁴.

Aplicações em catálise oxidativa

Segundo a literatura, Osteryoung e seus colaboradores, descreveram algumas aplicações dos LIs como catalisadores para a substituição aromática eletrofílica, alquilação e isomerização de olefinas¹⁶⁶. Em catálise promovida por organometálicos, os halogeneto-aluminatos têm despertado grande interesse devido à sua baixa temperatura de fusão, elevada densidade, baixa viscosidade e acidez de Lewis. Chauvin *et al.* usaram os LIs como solventes em reações catalíticas bifásicas de dimerização de olefinas com complexos de níquel¹⁷²⁻¹⁷⁴. Com estas finalidades destacaram-se os sais que utilizam como catião o dialquilimidazólio, sintetizados inicialmente por Wilkes *et al.*¹⁷⁵. Os substituintes nos catiões dos LIs são tipicamente cadeias alifáticas, que podem conter grupos funcionais, o que lhes confere propriedades específicas para determinadas aplicações. Alguns dos aniões mais comuns são BF_4^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^+$ e $[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^+$.

Os LIs fornecem uma excelente alternativa não-aquosa para sistemas bifásicos em que o catalisador “imobilizado” no LI é, posteriormente, separado dos produtos de reação, ou seja, é reutilizado.

Os LIs têm sido largamente usados em vários tipos de reações, mas são apenas emergentes no que diz respeito a epoxidação catalítica de olefinas. Os primeiros estudos remontam apenas a 2000, quando um complexo *salen* de manganês(II) foi aplicado na epoxidação assimétrica na presença de um líquido iónico¹⁷⁶. Desde então, os LIs têm

sido utilizados com sucesso na epoxidação de olefinas com complexos de manganês(III)-porfirina^{177,178}. Ao longo dos últimos anos, os LIs de imidazólio também têm sido estudados como solventes na epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno com TBHP como agente oxidante, na presença de dioxocomplexos de molibdénio do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$; $\text{L} =$ bases de Lewis)¹⁵³ (Figura 1.21) e/ou de complexos dos tipo $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ como catalisadores¹⁵⁴.

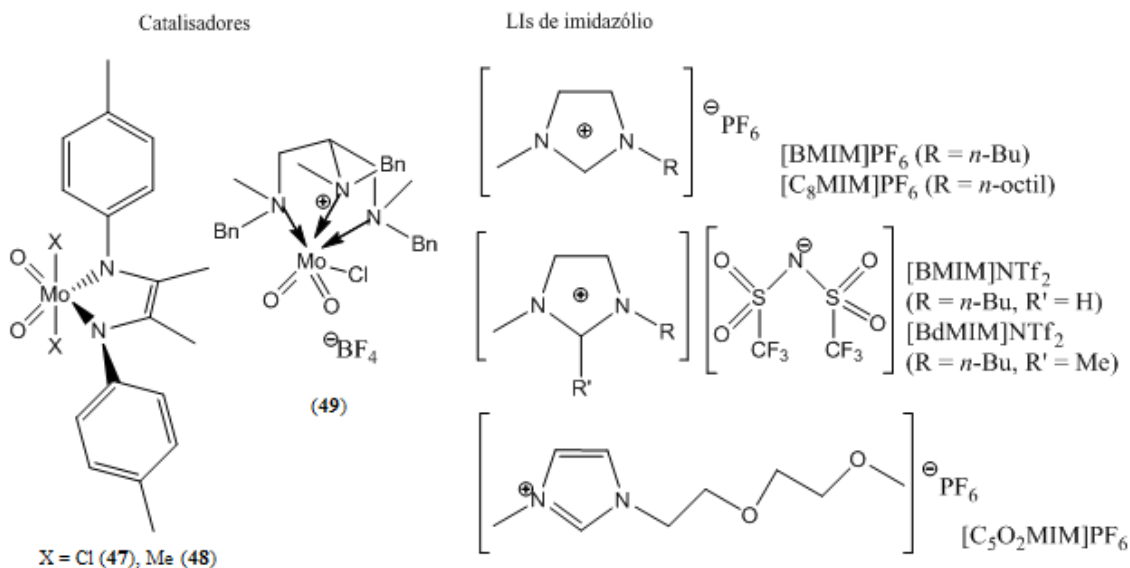
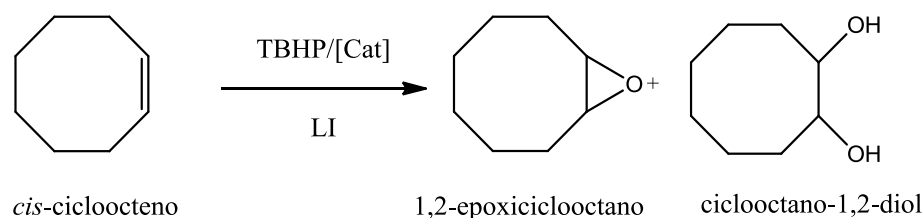


Figura 1.21. Complexos de dioxomolibdénio **47-49** testados como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas, na presença de LIs de imidazólio

Os catalisadores de molibdénio, bem como o TBHP, são solúveis nos LIs de imidazólio. O sistema só se torna bifásico no instante em que se adiciona a olefina. Em todos os casos, as reações catalíticas apresentaram baixos valores de TOF na presença dos LIs, contrastando com os mesmos valores na situação sem os LIs. Tal facto deve ser consequência dos efeitos de diluição e de problemas de transferência de fase, especialmente com a olefina, que é bastante insolúvel nos LIs. A conversão parece ser fortemente dependente da temperatura: quando se diminui a temperatura de 55 °C para 35 °C observa-se um decréscimo de cerca de 50% na conversão. Nestes estudos, verificou-se ainda que só os complexos **47** e **48** apresentam uma seletividade de 100%. Com o complexo **49** forma-se também o diol correspondente.

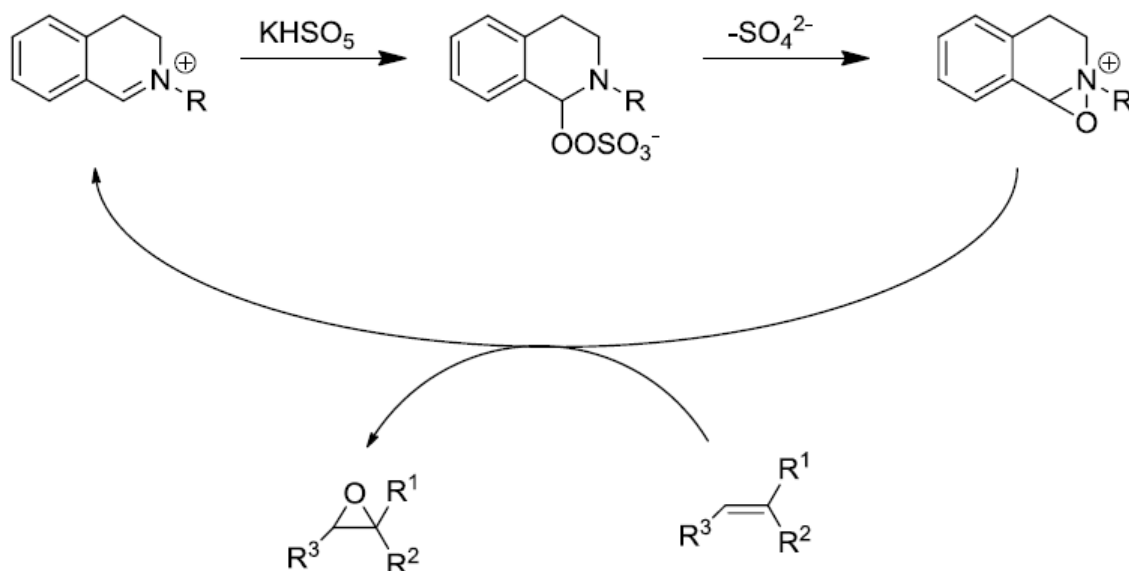
A recuperação do catalisador está diretamente relacionada, por um lado, com a afinidade deste ao LI e, por outro, à sua afinidade para com o solvente orgânico usado na extração, uma vez que a reciclagem é realizada através de uma extração com um

solvente desta natureza. Por exemplo, no [BMIM]PF₆ e [C₈MIM]PF₆, a conversão do Cy diminui para cerca de 90% e 94%, respectivamente, após a reutilização do catalisador **2**, enquanto em [BMIM]NTf₂ e [BdMIM]NTf₂, a perda não é tão significativa (*ca.* de 40%). Já o catalisador CpMo(CO)₃Me é completamente reutilizado quando se usa como LI uma mistura de [BdMIM]NTf₂ e [BMIM]PF₆ numa proporção em volume de 4:1. Aumentando a quantidade de [BMIM]PF₆, verifica-se que a reação tende a dar-se no sentido de formação do diol, sendo este o único produto de reação se o LI for puramente [BMIM]PF₆ (apesar desta reação ter um TOF elevado) (Equação 1.11).



Equação 1.11. Epoxidação do *cis*-cicloocteno

Em 2008, Welton e colaboradores utilizaram diversos líquidos iônicos como co-solventes na epoxidação de olefinas com oxona (KHSO₅) e sais de *N*-alquil-3,4-dihidroisoquinolina¹⁷⁹. Deram preferência aos catiões piridínio devido à possível oxidação dos sais de imidazólio. Este grupo de investigação verificou que as epoxidações que ocorreram com LIs solúveis em água não são mais eficientes do que as que ocorrem em acetonitrilo. O catião 2-metil-3,4-dihidroisoquinolina é eficiente na epoxidação de olefinas sem a presença de um catalisador metálico (Esquema 1.17)¹⁸⁰. Welton *et al.* realizaram ainda vários testes com diferentes LIs como co-solvente na epoxidação do 1-fenil-ciclohexeno à temperatura ambiente. Surpreendentemente, verificaram que a reação não ocorria em LIs imiscíveis em água mas em LIs aquosos, observaram conversões ao respetivo epóxido de 63% para o [bmim]OTf e de 53% para o [bmim]BF₄¹⁷⁹. Os autores explicaram este fenómeno com base em dificuldades na transferência de fase do HSO₅⁻ em sistemas bifásicos.



Esquema 1.17. Mecanismo da epoxidação de olefinas sem envolver um catalisador metálico¹⁸⁰

No ano seguinte, em 2009, foram publicados resultados que mostram o comportamento de dioxocomplexos de molibdênio(VI) com uma oxazolina quiral (Figura 1.22)¹⁸¹.

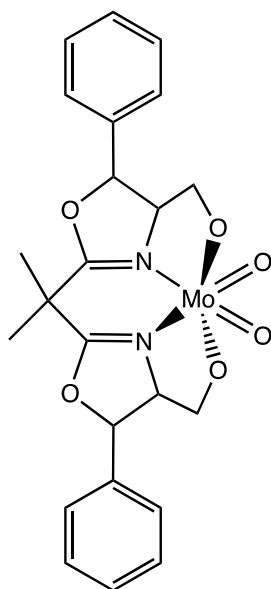
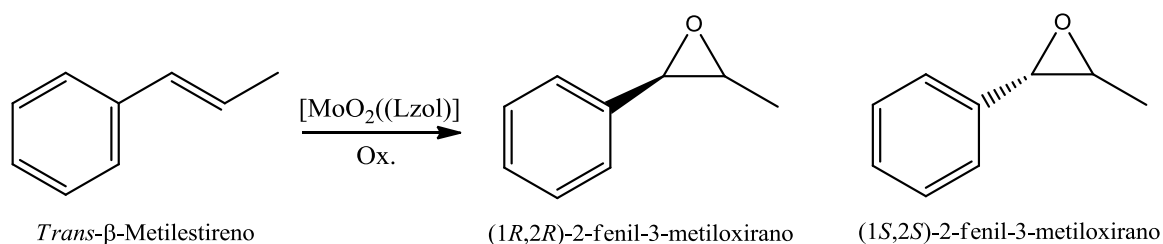


Figura 1.22. Estrutura química do $\text{MoO}_2(\text{Lzol})$ (Lzol = (-)-2,2-bis[(4*S*,5*S*)-5-fenil-4-hidroximetil-1,3-oxazolin-2-il]propano

Este complexo foi testado como catalisador para a epoxidação em fase líquida de olefinas usando hidroperóxidos como oxidantes. Foi ainda estudada a influência do tipo

de solvente e oxidante no desempenho catalítico do complexo para a reação do *trans*- β -metilestireno, tendo também sido explorado um processo de reciclagem do catalisador dissolvido em líquidos iônicos para esta reação.

Neste trabalho verificou-se que os epóxidos correspondentes foram sempre os únicos produtos (obtidos como misturas racêmicas) (Equação 1.12). No caso do [bmpy]PF₆, a reação foi mais lenta (1% de conversão às 24 h) que no caso [bmpy]BF₄ (31% de conversão), o que pode ser consequência das diferenças de solubilidade do complexo MoO₂(Lzol) nos LIs, visto que este é completamente solúvel em [bmpy]BF₄, mas menos solúvel em [bmpy]PF₆. Constatou-se ainda que com [bmim]BF₄ a conversão foi ligeiramente mais baixa que no caso [bmpy]BF₄ o que sugere que o catião pode influenciar a atividade catalítica.



Equação 1.12. Epoxidação do *trans*- β -metilestireno

Em seguida, Kühn *et al.* estudaram três catalisadores diferentes de Mo(VI) para a epoxidação do *cis*-cicloocteno também em líquidos iônicos (Figura 1.23)^{182,183}, com a particularidade que realizaram às reações catalíticas à temperatura ambiente, obtendo os melhores resultados para o [bmim]NTf₂ como solvente. Surpreendentemente, obtiveram o maior TOF, reportado até ao momento para este tipo de reação, de > 44 000 h⁻¹ para o catalisador **2** (0.05 mol %).

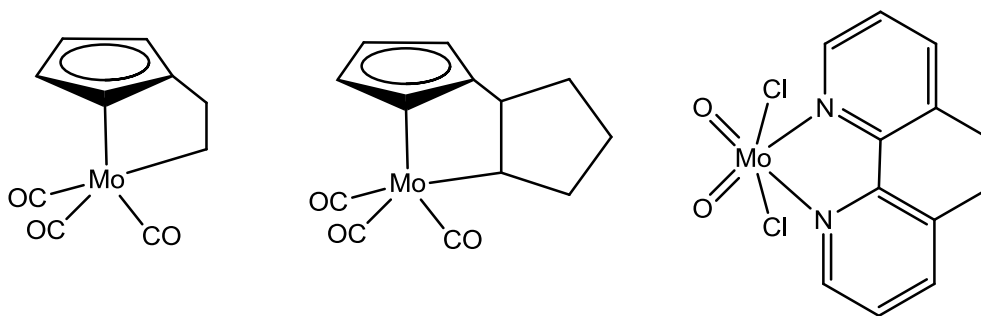


Figura 1.23. Complexos de Mo(VI) estudados por Kühn *et al.*^{182,183}

Ainda em 2009, Pillinger *et al.* fizeram um estudo semelhante, para a mesma reação de epoxidação, a 55° C, com três compostos de molibdênio (Figura 1.24)¹⁵⁶ em LIs.

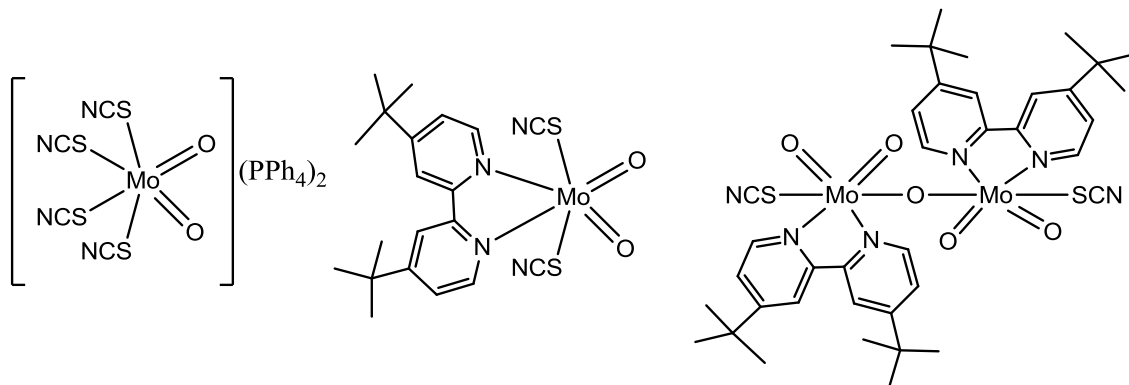
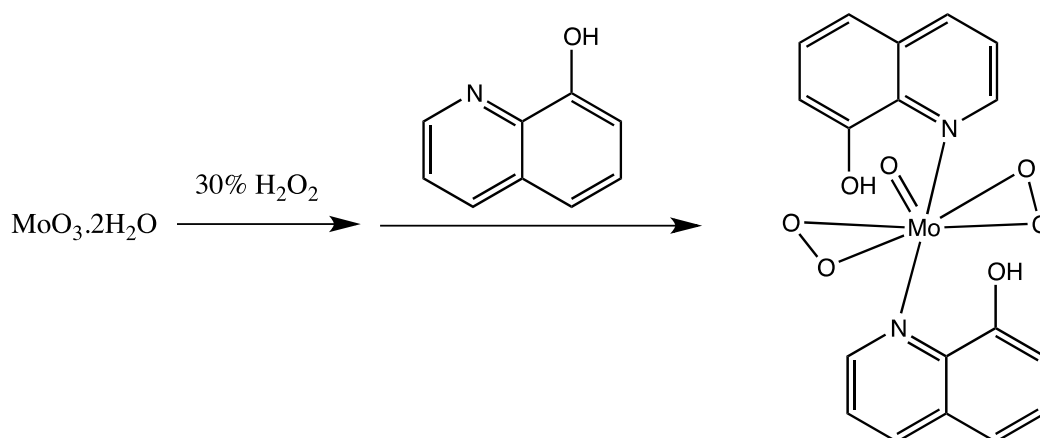


Figura 1.24. Complexos de Mo(VI) estudados na ref. 156

O composto **4**, pouco solúvel nos LIs, apresentou um desempenho catalítico mais fraco do que **5** e **6** nos mesmos solventes, o que era de prever devido a ser um complexo aniônico. Os compostos **5** e **6** demonstraram um perfil cinético semelhante quando testado com TBHP (em decano) e com TBHP (aquoso) como agentes oxidantes.

Ainda no mesmo ano, Wang *et al.* utilizaram um oxo-bisperoxo de molibdênio, o $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ (QOH = 8-quinolinol) (Equação 1.13) como catalisador.



Equação 1.13. Preparação do oxo-bisperoxo de molibdênio, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ ¹⁸⁴

Este catalisador foi utilizado na epoxidação de uma mistura de oleato de metilo e linoleato de metilo em [bmim]BF₄, [Hydemim]BF₄ e [bmim]PF₆ (Figura 1.25 e Equação 1.14)¹⁸⁴.

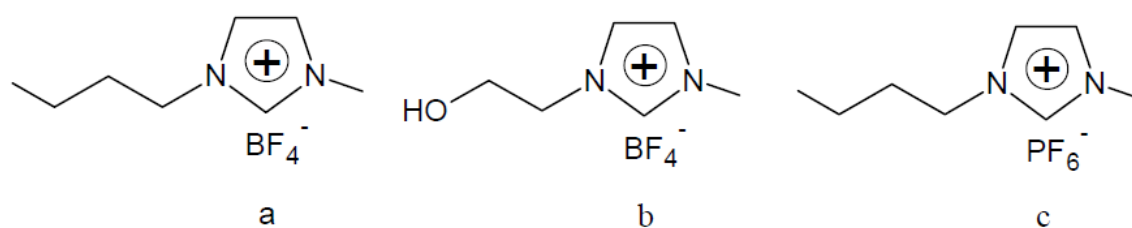
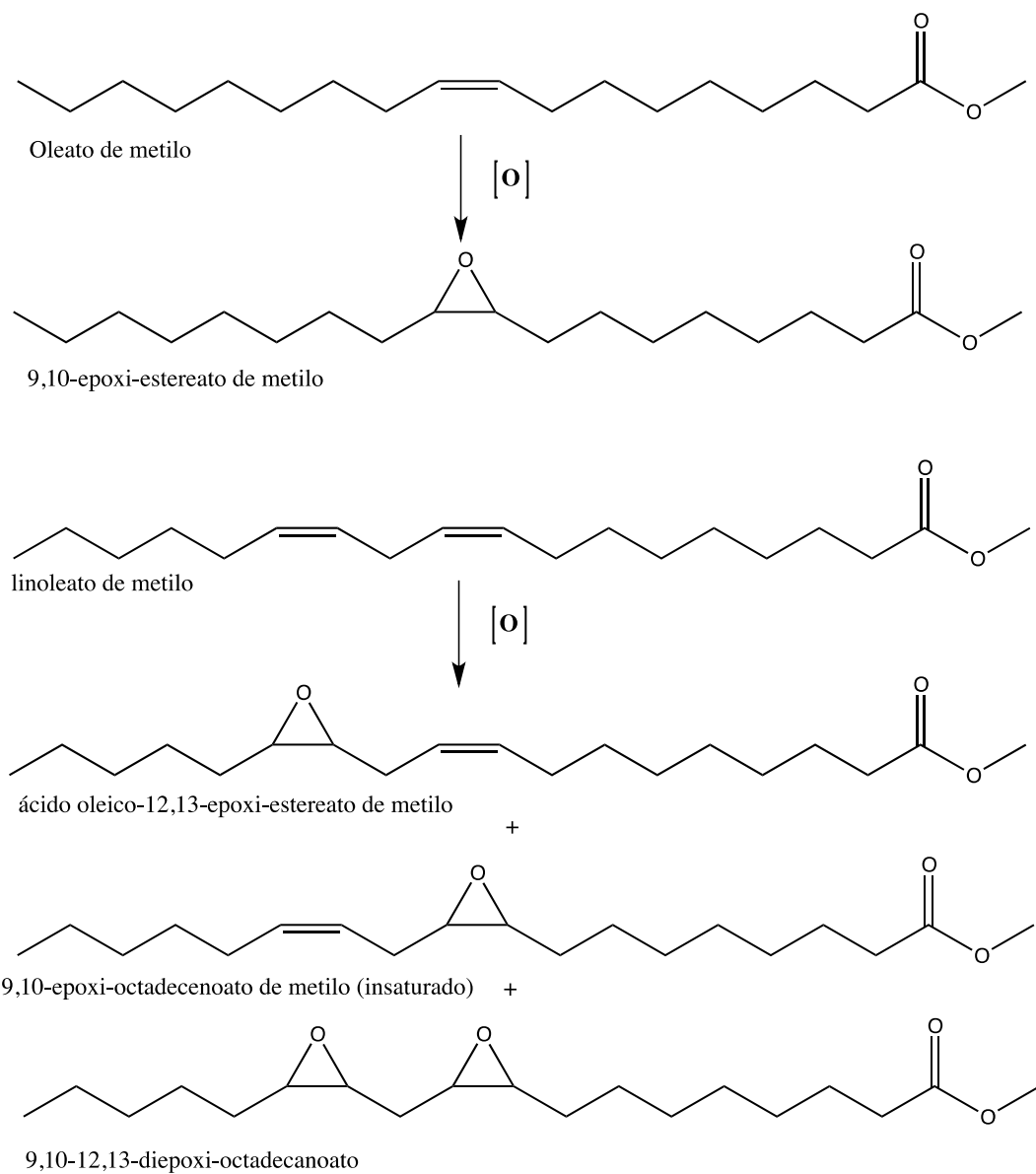


Figura 1.25. Estrutura dos LIs: a) [bmim]BF₄, b) [Hydemim]BF₄ e c) [bmim]PF₆¹⁸⁴

Os resultados mais satisfatórios foram obtidos para os sistemas que usaram o líquido iônico com BF₄⁻ como contra-íon (84%). O caráter polar destas espécies, bem como as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas dos LIs, podem desempenhar um papel fundamental na reação de epoxidação e, deste modo, justificar os resultados. Este efeito positivo sobre a atividade do catalisador foi comprovado pela adição de [Hydemim]BF₄, como se depreende a partir do aumento dos valores de seletividade e conversão ao epóxido correspondente.

Comparando os resultados obtidos com os LIs como solvente em contraste com os solventes orgânicos CH₃CN e C₂H₅OH, obtiveram-se conversões mais baixas para os últimos (72% na entrada 8 e 60% na entrada 10, respetivamente). A fim de ilustrar o efeitos dos LIs mais claramente, foram realizados dois testes catalíticos, em que o solvente era uma mistura de [Hydemim]BF₄ e CH₃CN ou C₂H₅OH. Obtiveram-se conversões de cerca de 88 e 81% de oleato de metilo e linoleato de metilo, respetivamente, o que sugere que a atividade catalítica foi melhorada pelo uso de [Hydemim]BF₄¹⁸⁴.

Mais recentemente, o nosso grupo de trabalho fez um estudo sobre a epoxidação de *cis*-cicloocteno na presença de complexos iônicos do tipo [MoO₂Cl({HC(bim)₃}]Y, em que HC(bim)₃ = tris(benzimidazolil)metano e Y = Cl⁻, BF₄⁻ ou PF₆⁻, dissolvidos em diferentes LIs, e onde se verificou, mais uma vez, a significativa dependência do desempenho catalítico com a solubilidade do catalisador (*Vide* Capítulo 3)¹⁵⁵.



Equação 1.14. Reações de epoxidação do oleato de metilo e do linoleato de metilo (para o último, os monoepóxidos são os produtos maioritários)

A presente dissertação tem como objetivo principal contribuir para um maior conhecimento e compreensão das propriedades catalíticas de sistemas baseados em metais de transição em elevado estado de oxidação. Tendo em conta a enorme variedade de complexos organometálicos descritos na literatura com interesse catalítico nas reações de epoxidação de olefinas em fase líquida, quer em fase homogénea quer em fase heterogénea, escolheu-se para o estudo em causa o metal de transição molibdénio e ligandos orgânicos que têm mostrado bons resultados catalíticos até ao momento atual.

Tendo em consideração estas ideias, o trabalho desenvolvido teve como pontos principais: a) a síntese de novos oxocomplexos de molibdénio(VI); b) a heterogeneização dos oxocomplexos de molibdénio(VI) em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 ou, como estratégia alternativa, a heterogeneização através do recurso a líquidos iónicos; c) o estudo do comportamento dos complexos sintetizados e dos materiais preparados como catalisadores ou precursores catalíticos em reações de oxidação; d) a identificação das espécies ativas devido à, ainda, enorme lacuna existente a este nível.

Durante o trabalho desenvolvido e, tendo em conta o crescente interesse em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em óxidos de molibdénio, sintetizou-se ainda o composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ ($\text{pypzEA} = \text{etil}[(3\text{-piridin-2-il})\text{-1H-pirazol-1-il}]\text{acetato}$) o qual, ao reagir com água, originou o material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ ($\text{HpypzA} = [3\text{-piridin-2-il})\text{-1H-pirazol-1-il}]\text{acetato}$) (*Vide* Capítulo 6). A estrutura deste último composto foi resolvida por difração de monocristal e de raio-X de pós, em conjunto com a informação proveniente de técnicas como FT-IR, RMN ^{13}C CP/MAS e análise elementar. Este material híbrido apresentou um bom desempenho catalítico quando o TBHP foi usado como oxidante e continuou estável e a comportar-se como um catalisador heterogéneo mesmo após sofrer testes de reciclagem e de filtração.

1.4. Referências

1. Dupont, J.; “Introdução e Histórico”, in: Química Organometálica: elementos do bloco d; Bookman, Porto Alegre **2005**.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Elsevier Science* **1997**, 2, 1002.
3. Morris, M. J.; “Molybdenum 1995”; *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 164, 289.
4. Stiefel, E. I. In: Wilkinson, G.; Guillard, R. E.; McCleverty, J. A. Eds.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon: Oxford, UK, **1987**, 1375.
5. Carmichael W. M.; Edwards, D. A.; Fowles, G. W. A.; Marshall, P. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1966**, 1, 93.
6. Schrauzer, G. N.; Zhang, X.; Liu, N. H.; Schlemper, E. O.; *Organometallics* **1990**, 9, 1307.
7. Schrauzer, G. N.; Hughes, L. A.; Strampach, N.; Robinson, P. R.; Schlemper, E. O.; *Organometallics* **1982**, 1, 44.
8. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romão, C. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 25.
9. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *New J. Chem.* **2004**, 28, 308.
10. Groarke, M.; Gonçalves, I. S.; Herrman, W. A.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 108.
11. Schrauzer, G. N.; Schlemper, E. O.; Nan, H. L.; Wang, Q.; Rubin, K; Zhang, X.; Long, X.; Chin, C. S.; *Organometallics* **1986**, 5, 2452.
12. Vetter, W. M.; Sen, A.; *Organometallics* **1991**, 10, 244.
13. Schrauzer, G. N.; Hughes, L. A.; Strampach, N.; Ross, F.; Ross, D.; Schlemper, E. O.; *Organometallics* **1983**, 2, 481.
14. Djafri, F.; Lai, R.; Pierrot, M.; Regnier, J.; *Acta Crystallogr.* **1991**, 47, 1374.
15. Schrauzer, G. N.; Hughes, L. A.; Ross, F.; Ross, D.; Schlemper, E. O.; *Organometallics* **1983**, 2, 1163.
16. Arzoumanian, H.; Krentzien, H.; Teruel, H.; *J. Chem. Soc: Chem. Commun.* **1991**, 55.
17. Teruel, H.; Romero, N.; Henriquez, I.; *Transit. Met. Chem.* **1995**, 20, 426.
18. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370.
19. Teruel, H.; Sierralta, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 107, 379.
20. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C.; *Organometallics* **2003**, 22, 2112.
21. Barea, G.; Lledos, A.; Maseras, F.; Jean, Y.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3321.
22. Berzelius, J. J.; *Ann. Phys. Lpz.* **1826**, 46, 381.
23. Colton, R.; Tomkins, I. B.; *Aust. J. Chem.* **1965**, 18447.
24. Zharskii, I. M.; Zasorin, E. Z.; Spiridonov V. P.; Novikov, G. I.; Kupreev, V. N.; *Koord. Khim* **1975**, 1, 574.
25. Thomassen, H.; Hedberg, K.; *J. Mol. Struct.* **1992**, 273, 197.
26. Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G.; Tarakanov, B. M.; *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, 9, 1097.
27. Neumann, R.; *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 317.
28. Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.

29. Cousins, M.; Green, M. L. H.; *J. Chem. Soc.* **1963**, 889.
30. Heyn, B.; Hoffmann, R.; *Z. Chem.* **1976**, 16, 195.
31. Arnáiz, F. J.; *Inorg. Synth.* **1997**, 31, 246.
32. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Sanz-Aparicio, J.; Martínez-Ripoll, M.; *Polyhedron* **1994**, 13, 2745.
33. Hursthouse, M. B.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; *Polyhedron* **2004**, 23, 1915.
34. Wang, G.; Chen, G.; Luck, R. L.; Wang, Z.; Mu, Z.; Evans, D. G.; Duan, X.; *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3223.
35. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; De Cian, A.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 347, 33.
36. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Mahía, J.; Maestro, M. A.; *Polyhedron* **2001**, 20, 2781.
37. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Mahía, J.; Maestro, M. A.; *Polyhedron* **2002**, 21, 1635.
38. Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Romão, C. C.; Gil Santos, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 147.
39. Gonçalves, I. S.; Santos, A. M.; Romão, C. C.; Lopes, A. D.; Rodríguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Ferreira, P.; Rocha, J.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 1.
40. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Rodríguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 207.
41. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716.
42. Bruno, S. M.; Fernandes, J. A.; Martins, L. S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A. A.; *Catal. Today* **2006**, 114, 263.
43. Most, K.; Köpke, S.; Dall'Antonia, F.; Mösch-Zanetti, N. C.; *Chem. Commun.* **2002**, 1676.
44. Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Rodríguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; Rocha, J.; García-Mera, X.; *New J. Chem.* **2001**, 25, 959.
45. Arzoumanian, H.; Krentzien, H.; Corao, C.; López, R.; Agrifoglio, G.; *Polyhedron* **1995**, 14, 2887.
46. Teruel, H.; Gorrín, Y. C.; Falvello, L. R.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 316, 1.
47. Enemark, J. H.; Young, C. G.; *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, 40, 1.
48. Roberts, S. A.; Young, C. G.; Kipke, C. A.; Cleland, Jr., W. E.; Yamanouchi, K.; Carducci, M. D.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3650.
49. Wong, Y.-L.; Ng, D. K. P.; Lee, H. K.; *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5276.
50. Gago, S.; Rodríguez-Borges, J. E.; Teixeira, C.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Petrovski, Z.; Santos, T. M.; Kühn, F. E.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 236, 1.
51. Petrovski, Z.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Hazell, A.; Romão, C. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 227, 67.
52. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Pedro, F. M.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 11.
53. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A. A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 79.

54. McCleverty, J. A. ; Meyer, T. J.; Weed, A. G.; *Comprehensive coordination chemistry II; Elsevier* **2005**, vol. 4, 2° ed, Cap 4.7.
55. Schwane, L. M.; Thomson, R. C.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (21), 3938.
56. Hroch, L. M.; Gemmecker, G.; Thiel, W. R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 1107.
57. Deubel, D. V.; Sundermeyer, J.; Frenking, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10101.
58. Gisdakis, P.; Yudanov, I. V.; Rösch, N.; *Inorg. Chem.* **2000**, 40, 3755.
59. Deubel, D. V.; Frenking, G.; Gisdakis, P.; Herrmann, W. A.; Rosch, N.; Sundermeyer, J.; *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 645.
60. Sharpless, K. B.; Williams, D. R.; Townsend, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 295.
61. Thiel, W. R.; Priermeier, T.; *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1737.
62. Thiel, W. R.; *J. Mol. Catal. A* **1997**, 117, 449.
63. Thiel, W. R.; Eppinger, J.; *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696.
64. Comas-Vives, A.; Lledós, A.; Poli, R.; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2147.
65. Trost, M. B.; Bergman, R. G.; *Organometallics* **1991**, 10, 1172.
66. Chakraborty, D.; Bhattacharjee, M.; Krtzner, R.; Siefken, R.; Roesky, H. W.; *Organometallics* **1999**, 18, 106.
67. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J.; *Dalton Trans.* **2006**, 1383.
68. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., *Organometallics* **2010**, DOI: 10.1021/om9002522.
69. van Leeuwen, P. W. N. M.; *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands*, **2004**.
70. Torrent, M.; Sol, M.; Frenking, G.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 439.
71. Xu, Q.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 83.
72. Ellis, J. E.; *Organometallics* **2003**, 22, 3322.
73. Dyson, P. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2443.
74. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718.
75. Esswein, A. J.; Nocera, D. G.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022.
76. Hebrard, F.; Kalck, P.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4272.
77. Bregeault, J.-M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3289.
78. Manuta, D. M.; Lees, A.; *J. Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1354.
79. Petrovski, Z.; Braga, S. S.; Rodrigues, S. S.; Pereira, C. C. L.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Freire, C.; Romão, C. C.; *New J. Chem.* **2005**, 29, 347.
80. Darensbourg, D. J.; Kump, R. L.; *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2680.
81. Braunstein, P.; Taquet, J.-p.; Siri, O.; Welter, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5922.
82. Nicholls, B.; Whiting, M. C.; *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.
83. Ardon, M.; Hayes, P. D.; Hogarth, G.; *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 1249.
84. Ardon, M.; Hogarth, G.; Oscroft, D. T. W.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2429.
85. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S. S.; *Organometallics* **2010**, 29, 883.
86. Neves, P.; Amarante, P. T. R.; Gomes, A. C.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 395, 71.
87. Cheetham, A.; *Science* **1994**, 264, 794.
88. Cox, P. A.; *Transition Metal Oxides; Clarendon Press: Oxford, England*, **1995**.

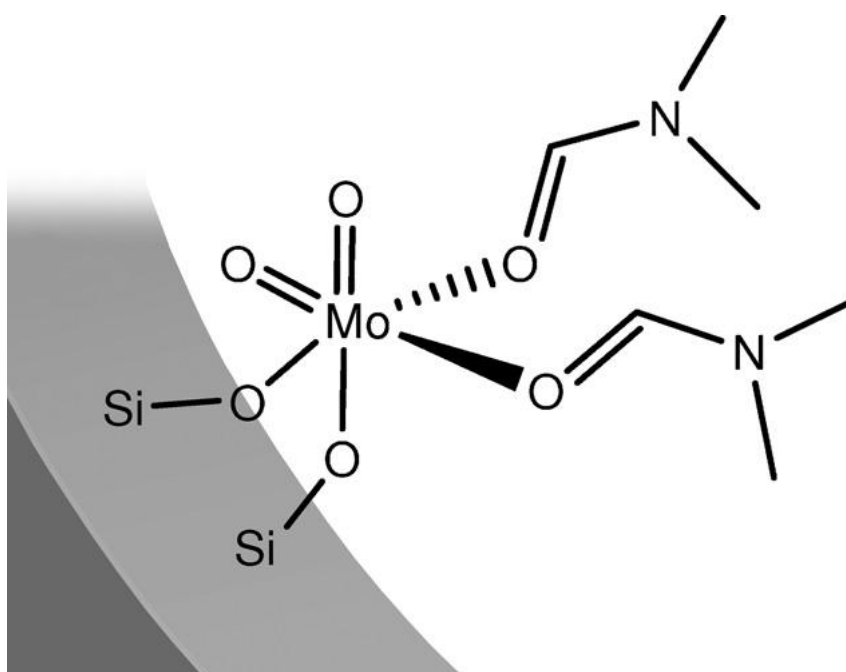
89. Bhuvanesh, N. S. P.; Prasad, B. R.; Subramanian, C. K.; Gopalakrishnan, J.; *Chem. Commun.* **1996**, 289.
90. Stein, A.; Keller, S.; Mallouk, T. E.; *Science* **1993**, 259, 1558.
91. DiSalvo, F.; *Science* **1990**, 247, 649.
92. Gopalakrishnan, J.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1265.
93. Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 325.
94. Xu, Y.; An, L.-H.; Koh, L.-L.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 814.
95. Armour, A. W.; Drew, M. G. B.; Mitchell, P. C. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1493.
96. Seleborg, M.; *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 499.
97. Range, K.; Fassler, A.; *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, 46, 488.
98. Kreuzler, H.-U.; Froster, A.; Fuchs, J. Z. *Naturforsch. B* **1980**, 35, 242.
99. Hodorowicz, S. A.; Lasocha, W.; *Cryst. Res. Technol.* **1988**, 23, 3, K43.
100. Gatehouse, B. M.; Leverett, P.; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1398.
101. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, 359, 710.
102. Mann, S.; Ozin, G.; *Nature* **1996**, 382, 313.
103. Haushalter, R. C.; Mundi, L. A.; *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31.
104. Khan, M. I.; Meyers, L. M.; Haushalter, R. C.; Schweitzer, C. L.; Zubieta, J.; Dye, J. P.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43.
105. Bu, X.; Feng, P.; Stucky, G. D., *Science* **1997**, 278, 2080.
106. Lii, K.-H.; Huang, Y.-F.; Zima, V.; Huang, C.-Y.; Lin, H.-M.; Jiang, Y.-C.; Liao, F.-L.; Wang, S.-L.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2599.
107. Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J.; *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
108. Hagrman, D.; Zubieta, J.; *Chem. Commun.* **1998**, 2005.
109. Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
110. Hagrman, D.; Hagrman, P. J.; Zubieta, J.; *Comments Inorg. Chem.* **1999**, 21, 225.
111. Abrantes, M.; Amarante, T. R.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Margiolaki, I.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6865.
112. Abrantes, M.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Vurchio, C.; Cordero, F. M.; Brandi, A.; *Tetrahedron Let.* **2011**, 52, 7079.
113. Amarante, T. R.; Neves, P.; Tomé, C.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3666.
114. Strukul, G. Introduction and Activation Principles, In Strukul, G. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, **1992**. Capítulo 1, pp. 5.
115. Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A.; *J. Catal.* **1973**, 31, 427.
116. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455.
117. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Herrmann, W. A.; *Dalton Trans.* **2005**, 2483.
118. Pereira, M. M.; *Química 100* **2006**, 27.
119. Hagen, J. Industrial Catalysis: A Practical Approach, 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2006**, Capítulo 1, pp. 1-13.
120. Bhadury, S.; Mukesh, D. Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**. Capítulos 1 e 2.
121. Kumar, S. B.; Chaudhury, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1991**, 2169.

122. Palanca, P.; Picher, T.; Sanz, V; Gomez-Romero, P.; Llopis, E.; Domenech, A.; Cervilla, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 531.
123. Wilshire, J. P.; Leon, L.; Bosserman, P.; Sawyer, D.T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3379.
124. Berg, J. M.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 925.
125. Caradonna, J. P.; Harlan, E. W.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7856.
126. Fehrer, F. J.; Rahimian, K.; Budzichowski, T. A.; Ziller, J. W.; *Organometallics* **1995**, 14, 3920.
127. Clarke, R.; Gahagan, M.; Mackie, R. K.; Foster, D. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Nicol, M.; Montford, A. W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1995**, 1221.
128. Backhouse, J. R.; Lowe, H. M.; Sinn, E.; Suzuki, S.; Woodward, S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1995**, 3329.
129. Kollar, J. (Halcon International Inc.) (1967) US Patent 3 350 422.
130. Kollar, J. (Halcon International Inc.) (1967) US Patent 3 351 635.
131. Sheng, M. N.; Zajaczek, G.J. (ARCO) (1968) UK Patent: GB 1 136 923.
132. Beck, S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
133. Alfredsson, V.; Anderson, M.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1141.
134. Ferreira, P.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Martins, M. A.; Pillinger, M.; Pina, A.; Rocha, J.; Romão, C. C.; Santos, A. M.; Santos, T. M.; Valente, A. A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263.
135. Sakthivel, A.; Zhao, J.; Kühn, F. E.; *Catalysis Lett.* **2005**, 102, 115.
136. Sakthivel, A.; Zhao, J.; Hanzlik, M.; Kühn, F. E.; *Dalton Trans* **2004**, 3338.
137. Corma, A.; Fuerte, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 107, 225.
138. Sakthivel, A.; Zhao, J.; Hanzlik, M.; Chiang, A. S. T.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 473.
139. Abrantes, M.; Gago, S.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Santos, T. M.; Rocha, J.; Romão, C. C.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4914.
140. Sakthivel, A.; Abrantes, M.; Chiang, A. S. T.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1007.
141. Jia, M.; Thiel, W. R.; *Chem. Commun.* **2002**, 2392.
142. Jia, M.; Seifert, A.; Thiel, W. R.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2174.
143. Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Fernandes, A. C.; Romão, C. C.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1735.
144. Sakthivel, A.; Zhao, J.; Raudaschl-Sieber, G.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5105.
145. Sakthivel, A.; Zhao, J.; Raudaschl-Sieber, G.; Hanzlik, M.; Chiang, A. S. T.; Kühn, F. E.; *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 267.
146. Jia, M.; Seifert, A.; Berger, M.; Giegengack, H.; Schulze, S.; Thiel, W. R.; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 877.
147. Jia, M.; Seifert, A.; Thiel, W. R.; *J. Catal.* **2004**, 221, 319.
148. Sherrington, D. C.; Simpson, S.; *J. Catal.* **1991**, 131, 115.
149. Sherrington, D. C.; Simpson, S.; *React. Polym.* **1993**, 19, 13.
150. Miller, M. M.; Sherrington, D. C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1994**, 2, 2091.
151. Miller, M. M.; Sherrington, D. C.; *J. Catal.* **1995**, 152, 368.
152. Ahn, J. H.; Sherrington, D. C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 643.

153. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 5.
154. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47.
155. Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 372, 67.
156. Monteiro, B.; Gago, S.; Neves, P.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Pereira, C. C. L.; Silva, C. M.; Pillinger, M.; *Catalysis Lett.* **2009**, 129, 350.
157. McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G.; *Pure & Appl. Chem.* **2001**, 73, 381.
158. Stein, A.; Melde, B. J.; Schrodin, R. C.; *Adv. Mater.* **2002**, 12, 1403.
159. Valkenberg, M. H.; Holderich, W. F.; *Catalysis Rev.* **2002**, 44, 321.
160. Oliveira, A. C.; Rangel, M. C.; Fierro, J. L. G.; Reyes, P.; Oportus, M.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 37.
161. Vasconcelos- Dias, M. ; Nunes, C. D.; Vaz, P. D.; Ferreira, P.; Brandão, P.; Félix, V.; Calhorda, M. J.; *J. Catal.* **2008**, 256, 301.
162. Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Rocha, J.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 21, 3870.
163. Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4380.
164. Monteiro, B.; Balula, S. S.; Gago, S.; Grosso, C.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Lourenço, J. P.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 297, 110.
165. Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1228.
166. Walden, P.; *Bull. Acad. Imper. Sci. (São Petersburgo)* **1914**, 1800, citado em: Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3789.
167. Hurley, F. H.; Electrodeposition of Aluminum, **1948**, Patente Norte Americana. 2.446.331.
168. Katritzky, A. R.; Jain, R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, 42, 225.
169. Wilkes, J. S.; *Green Chemistry* **2002**, 4, 73.
170. Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968.
171. Hussey, C. L.; *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1763.
172. Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 92, 155.
173. Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormack, P.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097.
174. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 119.
175. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* **1992**, 21, 1263.
176. Song, C. E.; Roh, E. H.; *Chem. Commun.* **2000**, 837.
177. Li, Z.; Xia, C-G.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2069.
178. Li, Z.; Xia, C-G.; Ji, M.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 252, 17.
179. Crosthwaite, J. M.; Farmer, V. A.; Hallett, J. P.; Welton, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 279, 148.
180. Betz, D.; Altmann, P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2011**.

181. Neves, P.; Gago, S.; Pereira, C. C. L.; Figueiredo, S.; Lemos, A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Catalysis Lett.* **2009**, 132, 94.
182. Betz, D.; Raith, A.; Cokoja, M.; Kühn, F. E.; *ChemSusChem* **2010**, 3, 559.
183. Betz, D.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3320.
184. Cai, S.-F.; Wang, L.-S.; Fan, C.-L.; *Molecules*, **2009**, 14, 2935.

Capítulo 2. Epoxidação de olefinas catalisadas pelo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (DMF = dimetilformamida) em fase homogênea e imobilizado em MCM-41



Capítulo 2. Epoxidação de olefinas catalisadas pelo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (DMF = dimetilformamida) em fase homogénea e imobilizado em MCM-41 87

2.1. Introdução	89
2.2. Resultados e Discussão	91
Preparação dos complexos	91
Preparação dos catalisadores heterogéneos	91
Estudos catalíticos	100
2.3. Conclusões.....	109
2.4. Parte Experimental	110
Materiais e métodos	110
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1)	113
Mo-MCM-41	113
Reações de oxidação catalítica.....	114
2.5. Referências	115

2.1. Introdução

A atividade catalítica de complexos de molibdênio (MoO_x) imobilizados em materiais mesoporosos de sílica tem despertado interesse da comunidade científica devido à sua atividade em diversas reações industriais importantes, tais como as oxidações seletivas de alcanos¹⁻³, alcenos⁴⁻⁶ e álcoois⁷⁻⁹ e também à tentativa de heterogeneização do fragmento MoO_2^{2+} que apresenta bons resultados como catalisador em diversas reações de oxidação em meio homogêneo.

O desempenho catalítico depende da estrutura molecular das espécies suportadas que, por sua vez, dependem do método de preparação, da natureza do suporte de sílica, da concentração superficial do molibdênio, das condições do pré-tratamento e do estado de hidratação¹⁰. Quando a quantidade de centros metálicos é baixa prevê-se que os locais ativos contenham várias estruturas, podendo incluir espécies do tipo monooxo, dióxido e diméricas^{9,11-19}. Para concentrações mais elevadas de centros metálicos, o molibdênio pode-se encontrar predominantemente na forma de polimolibdatos e minoritariamente na forma de cristalitos de MoO_3 ²⁰⁻²². A existência de múltiplas estruturas de molibdênio num mesmo material dificulta a determinação das relações estrutura-reatividade. Deste modo, este estudo tem sido direcionado para sistemas em que exista apenas um único local ativo¹⁴. Do ponto de vista catalítico, estes sistemas são especialmente interessantes devido à possibilidade de se obterem catalisadores heterogêneos^{23,24}. Uma maneira possível de alcançar este objetivo é a utilização de precursores de molibdênio como MoCl_5 ^{25,26}, $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ^{5,25}, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6]^5$, $[\text{Mo}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ ^{16,25,27}, $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ ²⁸, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ²⁹, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ ³⁰, $\text{MoO}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_{14}$ ¹² e $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^{6,22}, que originam espécies do tipo $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $(\equiv\text{Si-O})\text{MoO}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{BU})_3]_3$ e $(\equiv\text{Si-O})\text{MoOH}(\text{O}_2)_2$. Estas decompõem-se durante o tratamento térmico para dar origem a oxocomplexos de molibdênio tetraédricos como $(\equiv\text{Si-O})_2\text{MoO}_2$.

Quando se utilizou o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (THF = tetrahydrofurano) para funcionalizar o MCM-41, obteve-se um material mesoporoso de sílica ordenado e não foi necessário realizar o passo da calcinação final porque a substituição dos ligandos cloro pelos grupos silanol da superfície de sílica deram origem a complexos de dioxomolibdênio(VI) fixos à superfície num só passo (embora com moléculas coordenadas de THF)⁹. Apesar de ter sido necessário realizar um ciclo reacional para se

obter uma atividade catalítica e um catalisador estáveis, o material Mo-MCM-41 exibiu uma atividade e uma seletividade bastantes razoáveis para a epoxidação de olefinas em fase líquida utilizando o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) como oxidante. Quando se utilizou a trietilamina para ativar os grupos silanol à superfície obteve-se um material com uma carga mais elevada em molibdénio e os estudos de EXAFS, na fronteira-K de molibdénio indicaram a presença de espécies dioxo(μ -oxo)molibdénio diméricas na superfície. Verificou-se que este material não é um catalisador muito ativo na epoxidação de olefinas mas apresentou bons resultados na oxidação de álcoois alifáticos secundários e benzílicos⁹.

O $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ pertence a uma grande família de complexos com a fórmula geral $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{S})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{S} = \text{THF}, \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$)³¹⁻³⁴. Destes, o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) (DMF = dimetilformamida) tem sido estudado como catalisador de várias transformações orgânicas, como a epoxidação de olefinas³⁵, a oxidação de álcoois³⁶ e a ciclização redutiva de nitro-fenilos e nitro-estirenos a carbazóis e indóis³⁷. Este complexo tem uma preparação bastante versátil quer a partir de MoO_2Cl_2 quer a partir do MoO_3 . Estes dois reagentes de partida juntamente com o MoO_4^{2-} têm sido os principais precursores na química dos óxidos de molibdénio.

Neste capítulo, o MCM-41 foi derivatisado com o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ e investigou-se: (a) o desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) na epoxidação de várias olefinas utilizando o TBHP como oxidante, (b) a influência da temperatura, da fração molar substrato: oxidante, da natureza do oxidante (TBHP, cumeno hidroperóxido, CuOOH ou peróxido de hidrogénio, H_2O_2) e dos solventes no desempenho catalítico do complexo **1** na epoxidação do cis-cicloocteno, (c) a síntese e caracterização do material MCM-41 derivatisado com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e (d) o desempenho catalítico do material Mo-MCM-41 na epoxidação de diversas olefinas usando TBHP como oxidante.

Nesta parte também foi dada atenção à questão da lixiviação das espécies ativas do catalisador mesoporoso e à natureza homogénea/heterogénea do processo catalítico, bem como à reutilização do catalisador.

2.2. Resultados e Discussão

Preparação dos complexos

O complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) foi preparado, por tratamento hidrotérmico de MoO_3 em solução aquosa de ácido clorídrico 6M seguido de adição de excesso de DMF³³. Os resultados obtidos por análise elementar e pelas técnicas de FT-IR e de RMN foram concordantes com os da literatura³⁶. Este complexo pode também ser preparado por dissolução do MoO_2Cl_2 em DMF³⁸.

Preparação dos catalisadores heterogêneos

A funcionalização do material MCM-41 com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) foi efetuada por adição de uma solução de **1** em CH_2Cl_2 ao MCM-41 desidratado por aquecimento a 120 °C, durante 2 h, em vácuo. A mistura esteve em agitação durante 12 horas, à temperatura ambiente. Após remoção do CH_2Cl_2 , foi isolado o Mo-MCM-41, com uma quantidade superficial de 0.17 Mo/nm² baseada numa percentagem de metal de 2.21% em massa e numa área superficial de 811 m²g⁻¹. A análise elementar do Mo-MCM-41 apresenta uma razão molar de N/Mo igual a 2.5, o que indica que as moléculas de DMF inicialmente em **1** ficaram retidas no material mesoporoso (Figura 2.1).

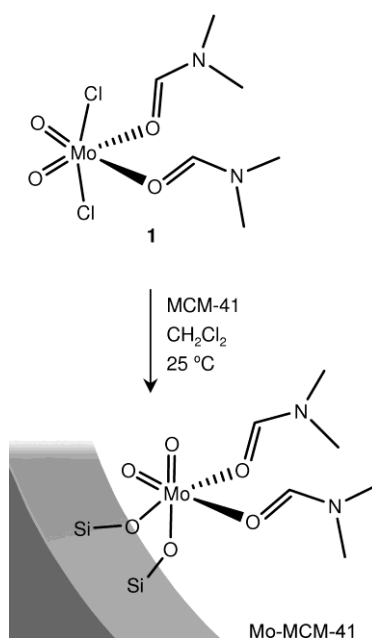


Figura 2.1. Representação esquemática da síntese do material Mo-MCM-41

A Figura 2.2 mostra os difratogramas obtidos por difração de raios-X de pós (DRXP) para os materiais: MCM-41 inicial e Mo-MCM-41.

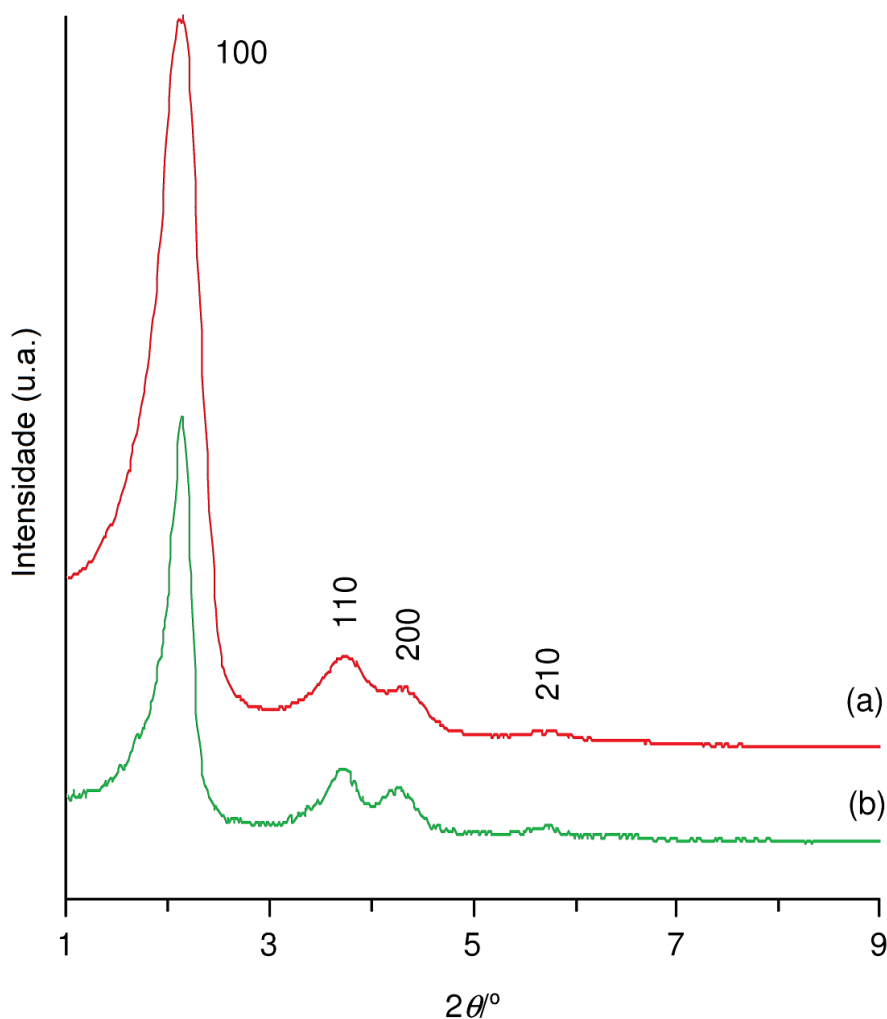


Figura 2.2. Difratogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) MCM-41 calcinado e (b) Mo-MCM-41.

O padrão para o MCM-41 é característico de uma fase mesoporosa bem ordenada, que pode ser indexada a uma célula hexagonal com um parâmetro de rede de 47.4 \AA ($=2d_{100}/\sqrt{3}$). Este material de partida apresenta quatro reflexões (picos de Bragg) a $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$ e $(2\ 1\ 0)$. Após a funcionalização do MCM-41 através da imobilização do complexo de molibdênio, as quatro reflexões características continuam a ser observadas para valores de 2θ , sensivelmente nas mesmas posições, o que demonstra a preservação da simetria hexagonal de longo alcance. Comparando com o MCM-41, a intensidade da reflexão $(1\ 0\ 0)$ é visivelmente menos intensa para o material Mo-MCM-41. Apesar da perda de ordem estrutural justificar esta diferença, é mais

provável que a imobilização do complexo de molibdénio nos canais do MCM-41 afetem a intensidade do pico através da redução do contraste de dispersão dos raios-X entre as paredes de sílica e os poros preenchidos do material⁹.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto para os materiais MCM-41 e Mo-MCM-41 são do tipo IV, segundo a classificação IUPAC³⁹, característica de sólidos mesoporosos (poros com largura entre 2 e 50 nm). Para o MCM-41, o valor de área superficial específica (S_{BET}) obtido foi de $811 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o valor de volume total dos poros (V_{T}) de $0.69 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e a largura do poro de 4.3 nm. A isotérmica de Mo-MCM-41 revelou apenas uma ligeira diminuição na quantidade de N_2 adsorvida, conduzindo a uma área superficial específica de $797 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um volume total de poros de $0.67 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$; o valor da largura média dos poros mantém-se. A semelhança nas propriedades texturais dos dois materiais pode ser atribuída ao tamanho relativamente pequeno dos complexos imobilizados no Mo-MCM-41 e à baixa percentagem de metal imobilizado.

Na Figura 2.3 estão apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si MAS e de ^{29}Si CP/MAS dos materiais MCM-41 e Mo-MCM-41. Da análise destes obtêm-se as evidências preliminares da presença do complexo de molibdénio imobilizado no material mesoporoso. O espectro de MCM-41 contém dois picos largos sobrepostos a -100.7 e a -109.7 ppm correspondentes às espécies Q^3 e Q^4 , respetivamente, da estrutura de sílica [$\text{Q}_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$]. O pico de fraca intensidade a -91.4 ppm é devido à espécie Q^2 . No espectro resultante da polarização cruzada observa-se um significativo aumento das intensidades dos picos Q^2 e Q^3 relativamente a Q^4 , o que é consistente com os locais de Q^2 e Q^3 estarem associados a grupos silanodióis e grupos Si-OH simples e terminais, respetivamente. O tratamento do MCM-41 com **1** em diclorometano resulta numa redução da intensidade dos picos Q^2 e Q^3 relativamente ao do Q^4 , especialmente notável no espectro de RMN ^{29}Si CP MAS. Estes resultados levam a crer que um número significativo de grupos silanol na superfície do material original foi quimicamente modificado por substituição nucleofílica dos ligandos lábeis de cloro do complexo **1**, resultando em ligações Mo-O-Si.

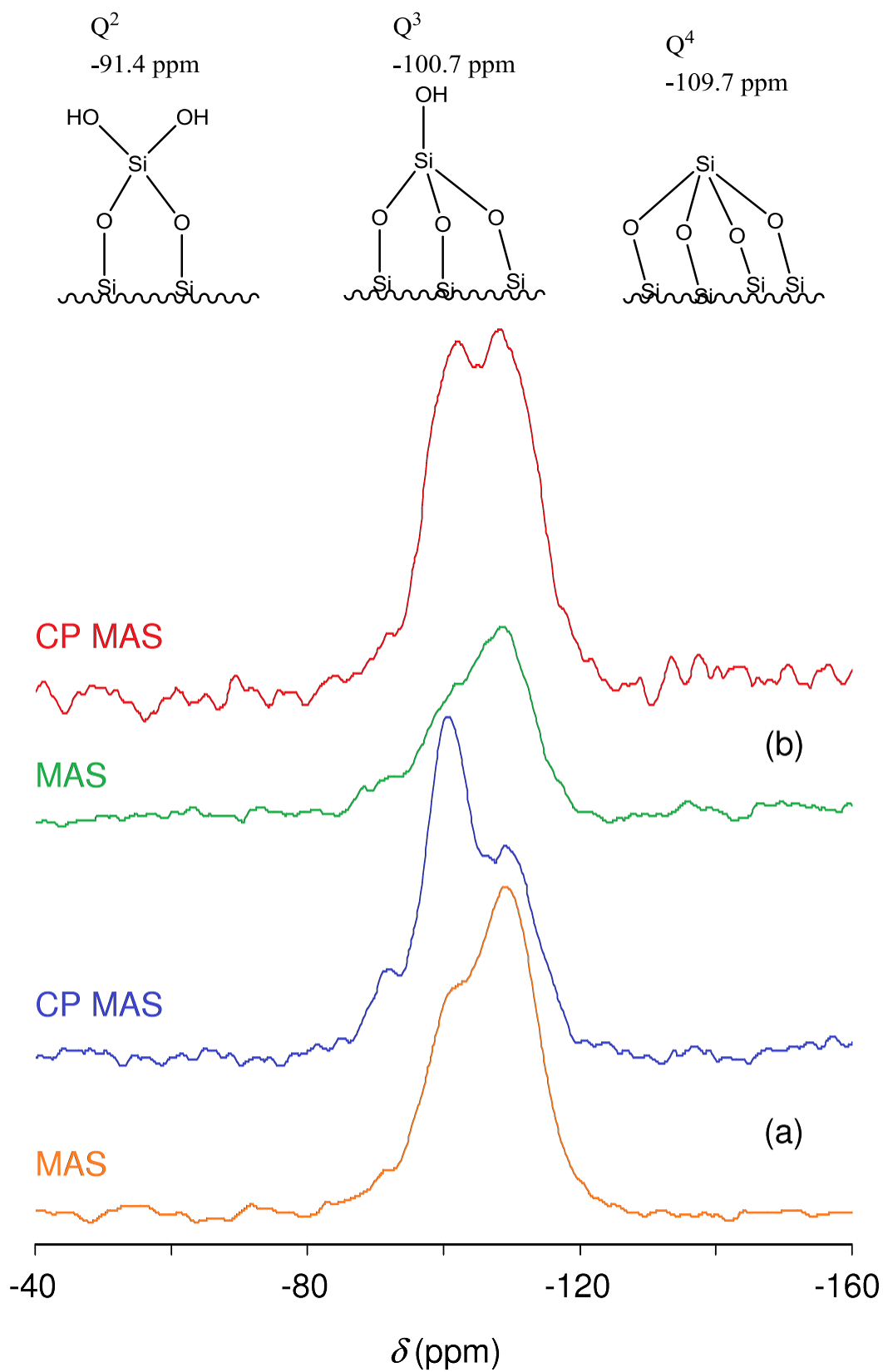


Figura 2.3. Espectros de RMN ^{29}Si MAS e CP/MAS de: (a) MCM-41 calcinado e (b) Mo-MCM-41

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) mostra sinais relativamente fortes para os grupos carbonilo e metilo do DMF (Figura 2.4).

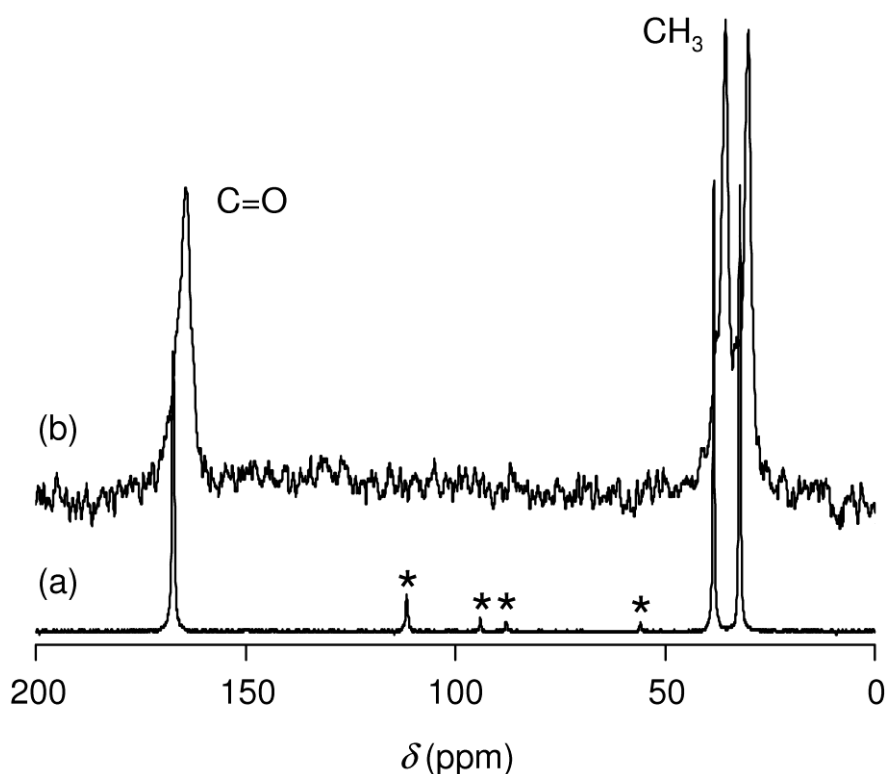


Figura 2.4. Espectros de RMN ^{13}C CP MAS de (a) $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e (b) Mo-MCM-41 (* Bandas de rotação laterais)

O espectro de RMN de estado sólido do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) mostra que o sinal original do grupo carbonilo do DMF a 162.4 ppm (CDCl_3) é desviado para um campo mais baixo a 167.3 ppm, o que pode sugerir uma ativação eletrofílica do carbonilo do DMF pela coordenação ao centro metálico que se comporta com um ácido de Lewis. Os três sinais do DMF no espectro do Mo-MCM-41 são mais largos e encontram-se desviados em 2-3 ppm para campos mais altos comparativamente com os sinais do espectro do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**). Apesar do sinal do grupo carbonilo do DMF estar ligeiramente desviado para um campo mais baixo em comparação com o que se observa para o DMF em CDCl_3 , a diferença é tão pequena que não se pode inferir se as moléculas estão ou não coordenadas ao centro metálico. O espectro de FT-IR do Mo-MCM-41 é, sobre esta questão, mais esclarecedor (Figura 2.5).

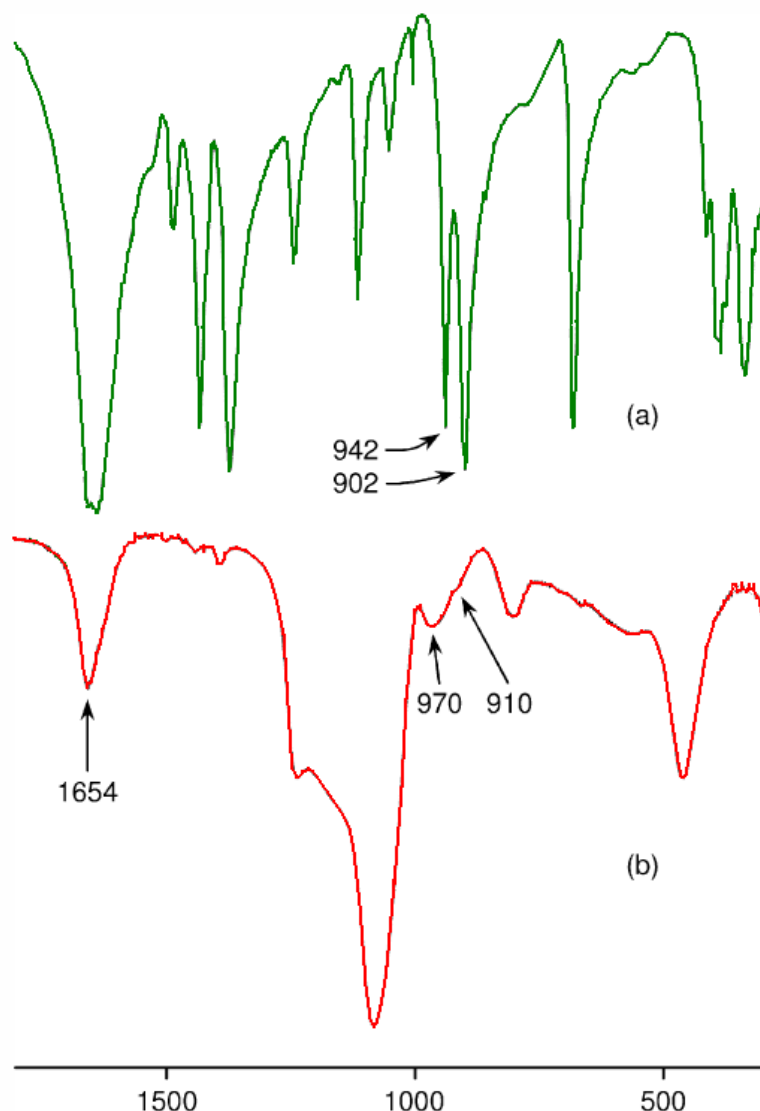


Figura 2.5. Espectros de FT-IR de: (a) $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e (b) Mo-MCM-41

O espectro FT-IR do Mo-MCM-41 (Figura 2.5) apresenta uma banda de intensidade média a 1654 cm^{-1} referente à vibração de alongamento do carbonilo de acordo com o exibido pelo complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) (1653 cm^{-1}). A redução da frequência desta banda de *ca.* 1670 cm^{-1} para o DMF para 1654 cm^{-1} no MCM-41 é uma indicação da coordenação do DMF através do átomo de oxigénio. Para frequências no intervalo $300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, o espectro de infravermelho do Mo-MCM-41 é dominado pelas bandas características do material MCM-41⁹, e apresenta apenas uma banda fraca a 910 cm^{-1} que pode ser atribuída à espécie hospedeira.

Os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$, com geometria octaédrica distorcida e com as ligações Mo=O na posição *cis* exibem, normalmente, duas bandas fortes na gama entre

os 900 e os 950 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas da ligação $\text{Mo}=\text{O}$, respetivamente. O complexo **1**, por exemplo, exibe $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$ a 902 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{Mo}=\text{O})$ a 942 cm^{-1} (Figura 2.5). A banda a 910 cm^{-1} do espectro do material Mo-MCM-41 pode, portanto, ser atribuída a $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$ do complexo *cis*-dioxomolibdénio na superfície. A banda esperada a 940 cm^{-1} da $\nu_{\text{s}}(\text{Mo}=\text{O})$ não foi observada devido à sobreposição da banda larga de média/fraca intensidade a 970 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração Si-O dos silanóis e / ou à vibração $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mo}$ do complexo. Os estudos de EXAFS, na fronteira-K de molibdénio foram realizados no estado sólido com o intuito de fornecer uma imagem mais conclusiva do ambiente estrutural dos centros de molibdénio no material Mo-MCM-41 (Figura 2.6).

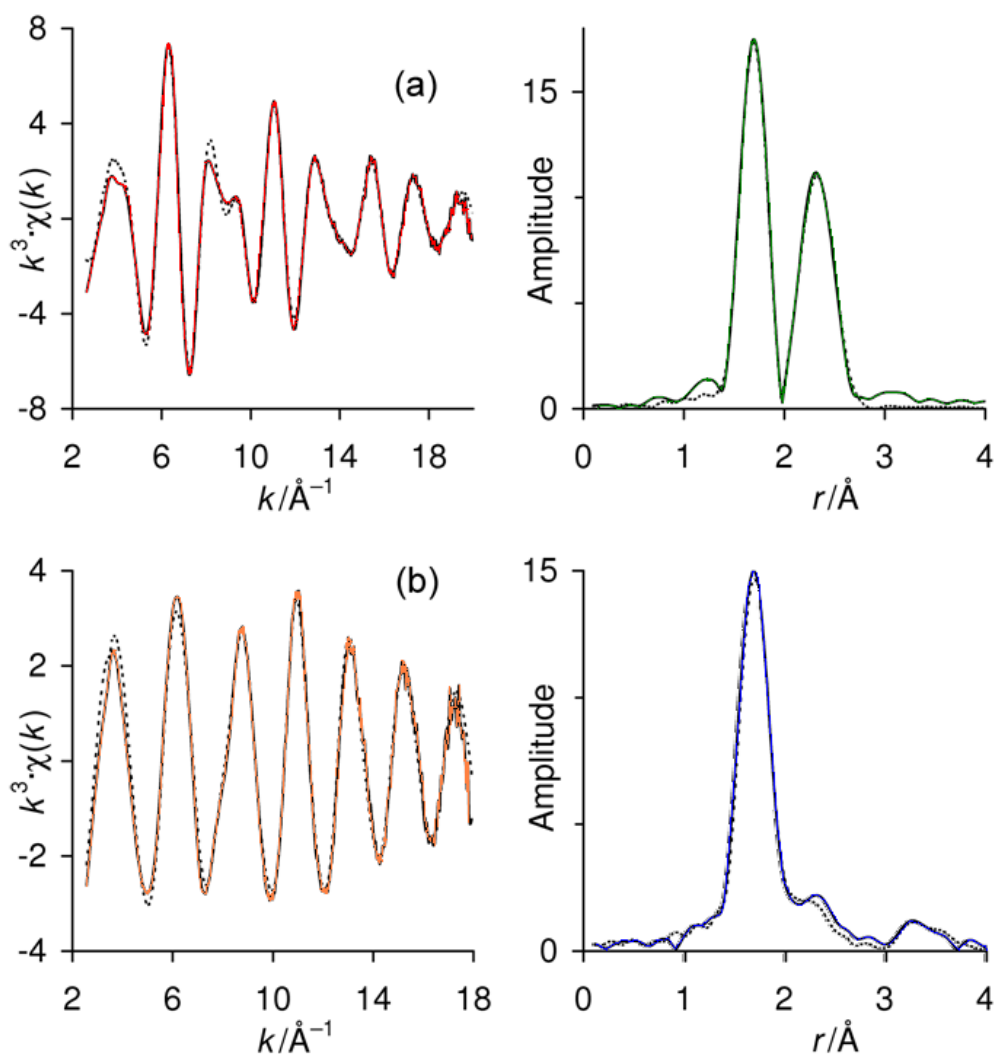


Figura 2.6. Espectros de EXAFS da fronteira-K de molibdénio e respetivas transformadas de Fourier (FTs) de (a) $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1) e (b) Mo-MCM-41. As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 2.1

Do espectro de EXAFS do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) conclui-se que a primeira esfera de coordenação consiste em 1.8 átomos de oxigénio à distância de 1.70 Å, 2.0 átomos de oxigénio a 2.32 Å e 2.0 átomos de cloro a 2.37 Å (Figura 2.6, Tabela 2.1), o que é consistente com a geometria de coordenação octaédrica distorcida, a qual prevê a presença da unidade *cis*- MoO_2 , mais dois átomos de cloro e dois átomos de oxigénio do DMF. As distâncias refinadas obtidas para o Mo=O e Mo-Cl estão de acordo com os dados da estrutura cristalina já conhecida, 1.68 e 2.34 Å, respetivamente⁴⁰, enquanto a distância obtida para Mo- O_{DMF} é significativamente diferente do valor teórico 2.20 Å. Este resultado pode ser consequência da elevada correlação entre os parâmetros desta esfera e da esfera de cloro. Os estudos de EXAFS, na fronteira-K de molibdénio para o material Mo-MCM-41 exigiram um ajustamento dos parâmetros das esferas de oxigénio para 1.71, 1.97 e 2.25 Å (Figura 2.6, Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS de fronteira-K de Mo para $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e Mo-MCM-41

Composto	Átomo	CN ^a	$r/\text{Å}$	$2\sigma^2/\text{Å}^2$	E_f eV	R^d (%)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1)	O	1.8(1)	1.705(1)	0.0033(1)	4.8(4)	13.3
	O	2.0(2)	2.322(9)	0.0085(3)		
	Cl	2.0(2)	2.375(3)	0.0250(49)		
Mo-MCM-41	O	1.7(1)	1.710(1)	0.0030(2)	3.6(4)	15.1
	O	1.7(2)	1.973(5)	0.0166(12)		
	O	1.6(2)	2.246(7)	0.0166(17)		
	Mo	0.25(14)	3.331(11)	0.0096(19)		

^a CN = número de coordenação. Os valores entre parêntesis são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros dos números de coordenação são 20%, os erros para as distâncias interatómicas são de, aproximadamente, 1.5%⁴¹.

^b Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear.

^c E_f = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo.

^d $R = \left(\frac{\int [\Sigma^{\text{teoria}} - \Sigma^{\text{exp}}] k^3 dk}{\int \Sigma^{\text{exp}} k^3 dk} \right) \times 100\%$.

Estes resultados são semelhantes aos encontrados anteriormente para o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ imobilizado em MCM-41, com uma percentagem de molibdénio de 1% em massa⁹. Comparando os espetros e as respetivas transformadas de Fourier do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e do material Mo-MCM-41, observa-se que as ligações Mo-Cl foram quebradas durante o processo de imobilização. Na verdade, não se conseguiu nenhum ajuste aceitável de forma a obter a esfera de cloro por volta dos 2.35 Å. A distância da primeira esfera de oxigénio é consistente com a ligação Mo=O e o número de coordenação refinado sugere que a maioria dos átomos de

molibdênio está presentes na espécie dioxo. A segunda esfera pode ser atribuída aos átomos de oxigênio em ponte em Mo-O-Si e a terceira esfera aos átomos de oxigênio coordenados das moléculas de DMF. Estes resultados sugerem que a maior parte dos átomos de molibdênio estão presentes no complexo dioxomolibdênio(VI) como âncoras bipolares, que podem ter a geometria octaédrica distorcida, representada esquematicamente na Figura 2.7.

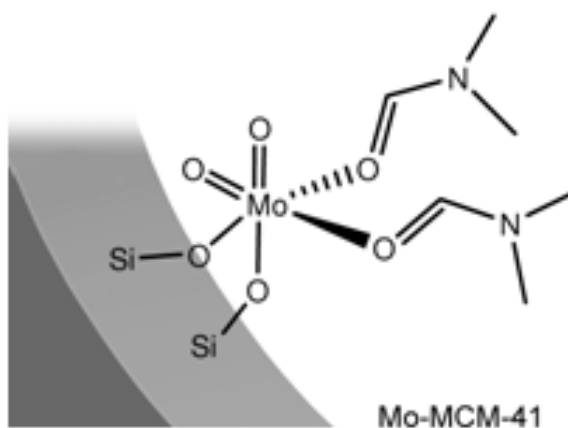


Figura 2.7. Representação esquemática das espécies predominantes na superfície do material Mo-MCM-41

De acordo com este modelo era esperado que a interação $\text{Mo}\cdots\text{Si}$ contribuísse significativamente para os espectros de EXAFS; no entanto, as tentativas de ajuste para a obtenção de uma quarta esfera para os átomos de silício entre os 3 e os 3.5 Å foram infrutíferas, o que pode ser devido à desordem nas ligações Mo-O-Si. Por outro lado, conseguiu-se uma melhoria estatisticamente significativa no ajuste após a inclusão de uma esfera para os átomos de molibdênio a 3.33 Å, com um número de coordenação refinado de 0.25 (Tabela 2.1). Isto sugere que uma pequena fração (cerca de 15% ou menos) das espécies superficiais podem ser dímeros com pontes oxo semelhantes aos previstos anteriormente para o material $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ imobilizado em sílica mesoporosa MCM-41 (com uma percentagem de 4% em massa para o molibdênio)⁹ e para o material $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ imobilizado num suporte polimérico contendo ligandos [(hidroxo-propilamino)metil]piridina⁴². Tal como proposto para os complexos suportados em polímeros⁴², os dímeros com uma ponte oxo (no material Mo-MCM-41) podem induzir a valência mista (MoV/MoVI), o que pode explicar a cor azul pálida do material isolado (Figura 2.8).

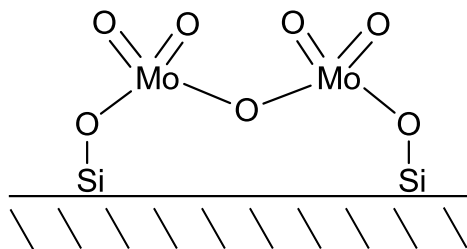


Figura 2.8. Espécies diméricas previstas na superfície

Estudos catalíticos

O complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e o material Mo-MCM-41 foram testados como catalisadores na epoxidação de olefinas não-funcionais, nomeadamente, *cis*-cicloocteno (usado como substrato modelo), 1-octeno, *trans*-2-octeno, (*R*)-(+)-limoneno, norborneno, α -pineno e estireno, usando TBHP ou CuOOH como oxidante, à temperatura de 55 °C e à pressão atmosférica.

O complexo **1** exibiu uma excelente seletividade na epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy), obtendo-se o respetivo epóxido como o único produto de reação. Sob as mesmas condições reacionais, mas sem ser usado o catalisador, não se observou uma conversão significativa da olefina. Usando quantidades equimolares de oxidante e de Cy, os valores de TOF obtidos foram de $291 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ com o TBHP e de $211 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ com o CuOOH , a 25 °C, sem adição de um co-solvente (Tabela 2.2). Não foi observada qualquer reação quando se usou como oxidante uma solução aquosa de H_2O_2 30% aquosa em vez do hidroperóxido alquílico.

Aumentando a proporção molar de Cy:TBHP de 1:1 para 1:1.6 verificou-se um aumento do valor da atividade do catalisador de 291 para $689 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$. Quando se aumentou a temperatura para 55 °C, o TOF, para a mesma reação, foi de $1003 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$. Sob estas condições, a conversão em epóxido, após 5 min, foi de 84% (*Vide* Tabela 2.2).

A atividade catalítica do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) é notável comparativamente com as tipicamente exibidas pelos complexos mononucleares do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ (X = F, Cl, Br, grupo alquílo; L = ligandos de azoto, oxigénio monodentados ou bidentados neutros) usados como catalisadores nas mesmas reações e sob as mesmas condições. Geralmente, obtêm-se valores de TOF abaixo de $600 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ para estes tipos de complexos, em que os ligandos (L) se comportam como

bases de Lewis⁴³. O complexo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, num solvente coordenante, dá um TOF de *ca.* $200 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando a reação ocorre a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ³⁴.

Tabela 2.2. Desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e do material Mo-MCM-41 na epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Catalisador	Oxidante	Proporção Cy/Oxidante	Solvente	TOF ^a ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Conv. ^b (%)	
1	'BuOOH	1:1	-----	291	62	
		1:1.6	-----	689	81	
		1:1.6 ^c	-----	1003	100 (100 ^d)	
	Mo-MCM-41	'BuOOH	1:1	DMF	5	6
			1:1	DCM ^e	806	97
			1:1	Hexano	33	44
			1:1	-----	211	49
Mo-MCM-41	'BuOOH	1:1	-----	306	57	
		1:1.6 ^c	-----	241	100 (100 ^d)	
		1:1	DCM	544	91	

^a Valor da atividade do catalisador (TOF) calculada a 10 min do início da reação. ^b Conversão do cicloocteno obtida após 24 h de reação. ^c Temperatura da reação: $55 \text{ }^\circ\text{C}$. ^d Conversão após 24 h do segundo ciclo reacional. ^e Diclorometano.

Os perfis cinéticos da epoxidação do *cis*-cicloocteno, na presença do complexo **1** (a 25 ou $55 \text{ }^\circ\text{C}$) mostram um maior consumo da olefina durante os primeiros minutos da reação seguido de um decréscimo significativo na velocidade da reação (Figura 2.9). Estes resultados estão de acordo com os resultados da literatura para complexos semelhantes quando se utiliza TBHP como oxidante na epoxidação do *cis*-cicloocteno^{44,45}. A diminuição da velocidade da reação, típica de muitos complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ usado como catalisadores na mesma reação, em condições semelhantes, tem sido atribuída por um lado, à diminuição da concentração dos reagentes e, por outro lado, à desativação do catalisador devido à presença da água em complexos sensíveis (tais como, complexos de bis-acetonitrilo-dibromo mencionados acima³⁴) e/ou à forte inibição pelo *tert*-butanol (TBOH), resultante da decomposição do TBHP durante a respetiva epoxidação, visto que as moléculas de álcool podem atuar com *O*-ligandos e/ou associar-se ao complexo por pontes de hidrogénio, afetando interações do oxidante e/ou da olefina com o complexo.^{44,45}

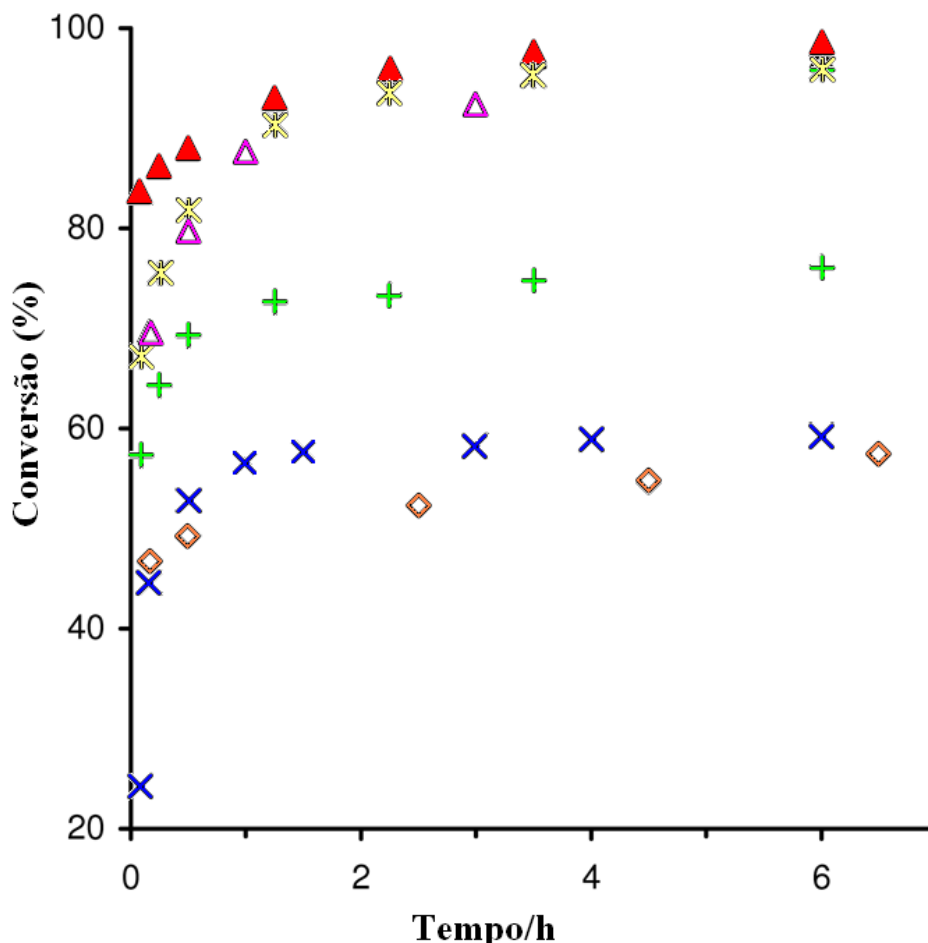


Figura 2.9. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, a 25 °C, sem co-solvente, 1:substrato:oxidante=0.01:1:1(X), 1:substrato:oxidante=0.01:1:1.6(+ e 1*:substrato:oxidante=0.01:1:1(◇); 25 °C, diclorometano, 1:substrato:oxidante=0.01:1:1(*); 55 °C, sem co-solvente, 1:substrato:oxidante=0.01:1:1.6, ciclo 1(▲) e ciclo 2(△).

A influência da adição de solventes apróticos sobre o desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) foi estudada utilizando: *n*-hexano (solvente apolar/não coordenante); diclorometano (DCM) (polar/não coordenante) e DMF (polar/coordenante), a 25 °C. O epóxido do cicloocteno foi o único produto de reação observado nos três sistemas. A atividade catalítica melhorou significativamente quando o DCM foi usado como co-solvente (Figura 2.9), observando-se um TOF de 806 mol mol_{Mo}⁻¹h⁻¹ (Tabela 2.2). Este aumento pode ser explicado, em parte, pelo facto do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) ser evidentemente mais solúvel em DCM. Quando se usou o *n*-hexano, a reação é muito mais lenta (TOF = 33 mol mol_{Mo}⁻¹h⁻¹) e a conversão atinge apenas os 44% após 24 h, contrastando com os 97% para o DCM (*Vide* Tabela 2.2). Esta diferença pode ser, parcialmente, explicada pela menor solubilidade do

complexo **1** em *n*-hexano. Uma atividade catalítica ainda menor foi observada quando se usou DMF como co-solvente, alcançando-se apenas uma conversão de 6% em 24 h. Este resultado pode ser devido a interações entre as moléculas de olefina e as espécies de molibdénio solvatadas e coordenadas.

A estabilidade catalítica do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) foi estudada através da realização de dois ciclos catalíticos de 24 h, a 55 °C, usando uma proporção molar de substrato:oxidante de 1:1.6. Após o primeiro ciclo, o reator foi recarregado com substrato e oxidante em quantidades semelhantes às usadas no primeiro ciclo. Inicialmente, a reação do segundo ciclo foi um pouco mais lenta mas, após 1h, a curva cinética convergiu para a mesma conversão de *ca.* de 98%, ao fim de 6 h (Figura 2.9). Uma vez que o catalisador não foi separado dos produtos de reação, a diluição das espécies adicionadas como TBOH, um possível inibidor competitivo, pode retardar a reação e fazer diminuir a velocidade da reação inicial. A reação do complexo **1** com diferentes fontes de oxigénio foi, anteriormente, estudada por Mimoun *et al.*³⁵. Nestes estudos observou-se que, na presença de H_2O_2 ou PH_3COOH , os complexos monoperóxido e bisperóxido do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2\text{L}_2$ e $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ (L = DMF, H_2O), exibem uma fraca seletividade como catalisadores na epoxidação de olefinas. A seletividade da epoxidação é muito maior quando se utiliza o TBHP como oxidante, o que levou Mimoun *et al.* a concluir que as espécies peróxido-alquílicas, em vez de apenas peróxido, são as intermediárias na reação. Por conseguinte, os estudos experimentais e teóricos realizados por Kühn *et al.* demonstraram que os complexos de $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ (X = Cl, Br, CH_3) com ligandos que se comportam como bases de Lewis, em reações com TBHP, em excesso, originam complexos η^1 -peróxido-alquílicos de molibdénio^{VI} com coordenação sete, catalisadores seletivos na epoxidação de olefinas^{46,47}. Até agora, as tentativas para isolar as espécies formadas a partir da reação de $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ (L = DMF ou bases de Lewis) com excesso de TBHP têm sido ineficazes, recuperando-se sempre o composto inicial sem qualquer variação^{35,46,47}.

No presente trabalho, o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) foi ainda tratado com um excesso de 150 vezes de TBHP (5.5 M em *n*-decano) em 1,2-dicloroetano. Durante a reação obteve-se um precipitado que foi testado como catalisador (identificado como **1*** na Figura 2.9) na oxidação do *cis*-cicloocteno a 25 °C usando a proporção molar de 0.01:1:1 para catalisador:Cy:TBHP. Nestes testes catalíticos, para este precipitado como catalisador, obteve-se uma conversão de 57-59%, após 6 h, e verificou-se que o

respetivo epóxido foi o único produto de reação obtido, resultados concordantes aos referidos na literatura^{35,46,47}.

Quando se utilizou, como catalisador, o material Mo-MCM-41, na reação entre Cy com TBHP (em condições reacionais semelhantes às usadas anteriormente), obteve-se um TOF de 306 mol mol_{Mo}⁻¹h⁻¹ e um perfil cinético semelhante ao exibido pelo complexo MoO₂Cl₂(DMF)₂ (**1**) (Tabela 2.2, Figura 2.10).

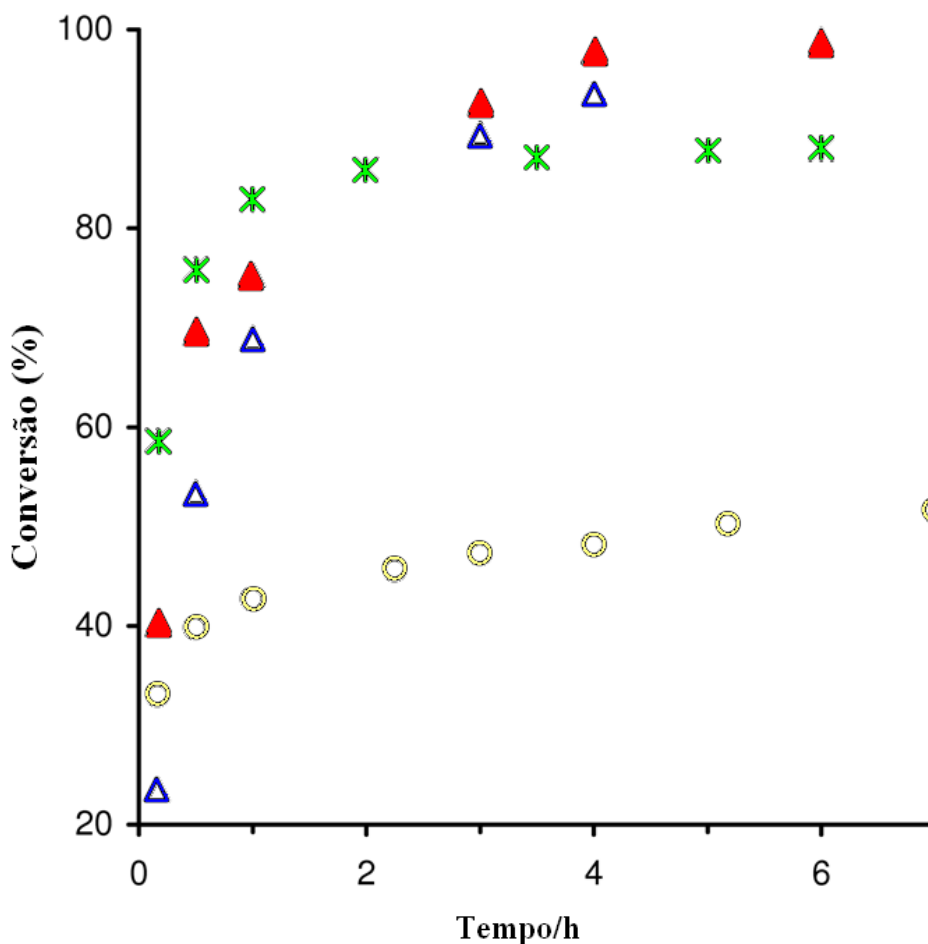


Figura 2.10. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP na presença de Mo-MCM-41: a 25 °C, sem co-solvente, substrato:oxidante = 1:1 (○), ou na presença de diclorometano (✱); a 55 °C, substrato:oxidante = 1:1.6, sem co-solvente, ciclo 1 (▲) e ciclo 2 (△).

Tal como para o complexo MoO₂Cl₂(DMF)₂ (**1**), o uso de diclorometano como co-solvente aumenta consideravelmente a capacidade catalítica do Mo-MCM-41: a conversão, ao fim de 6 h, aumenta de 50% (na situação sem solvente) para 88% (na presença de DCM) (Figura 2.10). Este aumento da velocidade da reação deve-se parcialmente à melhor adsorção das moléculas dos reagentes na superfície do

catalisador. O DCM é um solvente moderadamente polar e, por isso, pode haver uma interação específica entre os reagentes neste tipo de solventes e as superfícies inorgânicas-orgânicas (moderadamente polares) do material. Quanto mais solúveis forem os compostos num determinado solvente, maior a mobilidade deles, o que torna mais fácil o acesso a lugares mais “escondidos” como os poros do material. Por outro lado, a polarização das superfícies de molibdênio causadas pela presença das moléculas de DCM podem também afetar a atividade catalítica.

Após a reação catalítica, o catalisador foi removido do sistema reacional por centrifugação, lavagem com *n*-hexano e seco à temperatura ambiente. Por ICP-OES determinou-se a quantidade de molibdênio presente nos sólidos recuperados, e verificou-se que houve uma diminuição de 6% relativamente à quantidade de molibdênio presente no catalisador inicial. Realizou-se ainda um teste de lixiviação para a reação do Cy, sem co-solvente, por filtração da mistura reacional (utilizando uma membrana Whatman 0.2 μm PVDF w/GMF), a 25 °C e continuou-se a agitação. Observou-se um aumento de 3% na conversão entre os 10 min e as 7 h, comparativamente com os 19% observáveis na presença do material Mo-MCM-41. Estes resultados sugerem que a epoxidação na presença de Mo-MCM-41 (para o primeiro ciclo) é, relativamente pouco extensa, podendo-se assim prever a lixiviação do metal. Durante o primeiro ciclo catalítico o TBOH, reagente nucleofílico, pode reagir com um pequeno número de estruturas bimetálicas ligadas por grupos oxo em pontes, resultando na quebra das ligações em ponte Mo-O-Mo e, conseqüentemente, na lixiviação do molibdênio⁴².

Para reavaliar a reciclagem do Mo-MCM-41, o sólido foi recuperado da reação a 55 °C, e foi reutilizado num reator preparado separadamente, com uma proporção molar de 1:1.6 para Cy:TBHP. Este procedimento evita a acumulação de TBOH em ciclos consecutivos. O desempenho catalítico nestes dois ciclos foi semelhante ao observado para o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**). Inicialmente, a reação é ligeiramente mais lenta no segundo ciclo. Mas após 1 h, a curva cinética converge para dar a mesma conversão de 99% ao fim de 6 h (Figura 2.10). A desativação do catalisador observada inicialmente pode ser devida à lixiviação e/ou a alterações nas espécies metálicas. Todavia, a estabilidade e a reciclagem do catalisador Mo-MCM-41, observadas na epoxidação de olefinas, parece ser muito superior às encontradas anteriormente para o catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ imobilizado em MCM-41 com uma percentagem de

molibdénio de 1% em massa⁹, o que é comparável com o previsto para os quelatos oxodiperoxos de molibdénio covalentemente ligados ao material mesoporoso MCM-41^{48,49}.


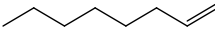
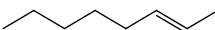
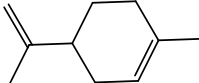
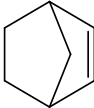
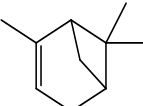
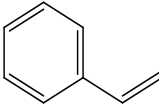

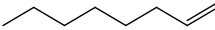
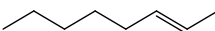
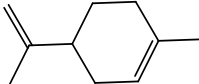
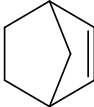
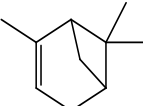
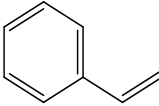
O *cis*-cicloocteno é a olefina mais utilizada como padrão em reações de epoxidação⁶ e, portanto, é importante considerar outras olefinas como substratos quando nos interessa estudar e avaliar o desempenho de potenciais catalisadores em reações de oxidação. O complexo MoO₂Cl₂(DMF)₂ (**1**) e o Mo-MCM-41 foram testados como catalisadores em reações de oxidação utilizando uma diversidade de olefinas lineares e cíclicas a 55 °C sem solventes adicionais, numa fração molar catalisador:substrato:^tBuOOH de 1:100:158. Para ambos os catalisadores, a conversão de olefinas seguiu a seguinte ordem (Tabela 2.3):

Cicloocteno ≅ norborneno > *R*-(+)-limoneno ≅ *trans*-2-octeno >> 1-octeno ≅ estireno ≅
α-pineno

Comparando as atividades catalíticas na epoxidação de olefinas lineares, observou-se que ambos os catalisadores são mais ativos na epoxidação de ligações duplas internas do que nas terminais, como é esperado pelos mecanismos conhecidos⁴⁴⁻⁴⁷. A atividade catalítica para a conversão do 1-octeno é semelhante à recentemente relatada para a mesoestrutura catalítica Mo-SBA-15 com uma percentagem de 2.3% em massa⁵⁰. As fracas conversões do estireno e do α-pineno, em comparação com as outras olefinas mais substituídas não foram claramente compreendidas.

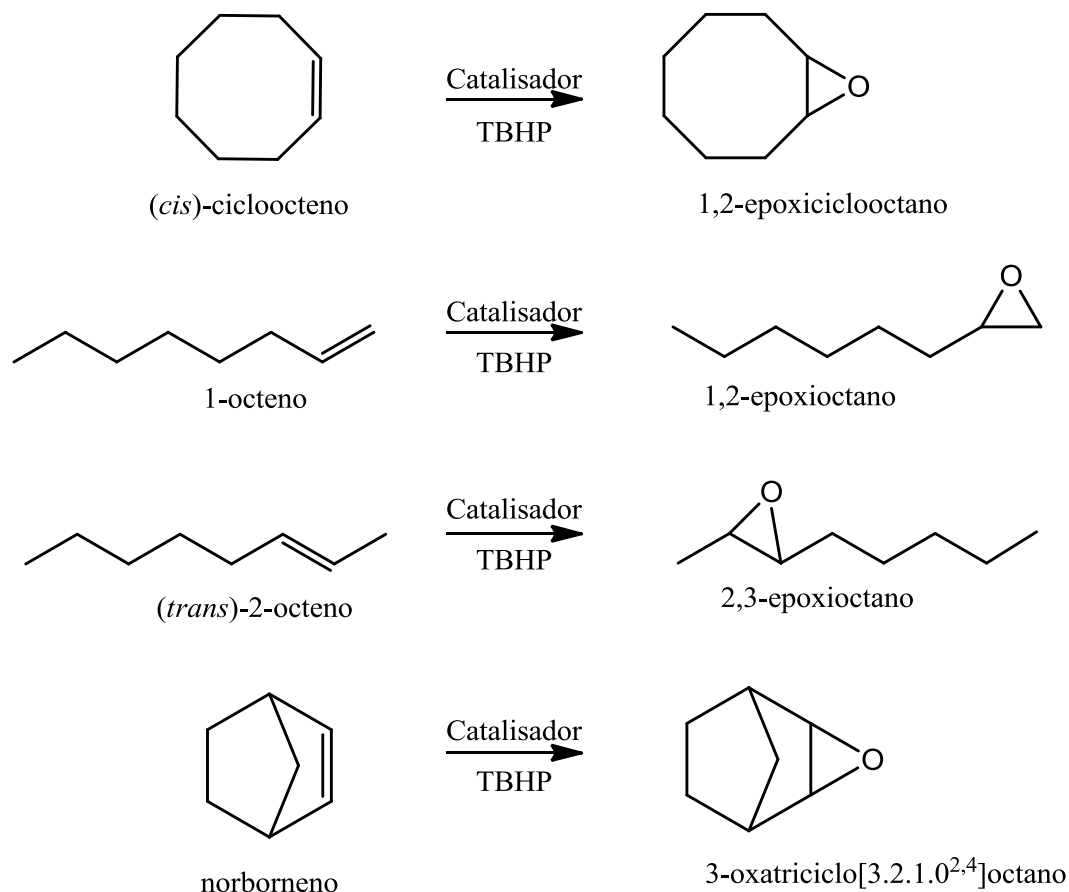
Não foi possível estabelecer uma relação entre a polaridade das moléculas do substrato e a atividade catalítica (isto pode ser importante desde que na ausência de solvente, o volume médio do substrato seja considerável): por exemplo, as constantes dielétricas do limoneno e do α-pineno são semelhantes (2-3, a 20 °C), enquanto o primeiro é mais reativo que o último. O α-pineno e o estireno são menos reativos possivelmente devido a efeitos estéreo/electrónicos: a densidade eletrónica das ligações duplas do estireno podem ser afetadas por grupos aromáticos substituintes enquanto, no caso do α-pineno, a proximidade da ponte dimetilica pode causar impedimento estéreo.

Tabela 2.3. Desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e do material Mo-MCM-41 na oxidação de olefinas, a 55 °C, utilizando a proporção molar catalisador:substrato:oxidante de 1:100:158

Catalisador	Olefina	Conversão (%) 6 / 24 h	Seletividade ^a (%) 6 / 24 h
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1)		98 / 100	100 / 100
		29 / 48	100 / 100
		82 / 96	100 / 100
		98 / 99	30 / 39 ^b
		98 / 100	100 / 100
		28 / 45	59 / 76 ^c
		25 / 50	20 / 18 ^d
Mo-MCM-41		100 / 100	100 / 100
		36 / 58	100 / 100
		83 / 94	100 / 100
		78 / 95	100 / 53 ^b
		97 / 100	100 / 100
		15 / 35	37 / 51 ^c
		19 / 45	32 / 25 ^d

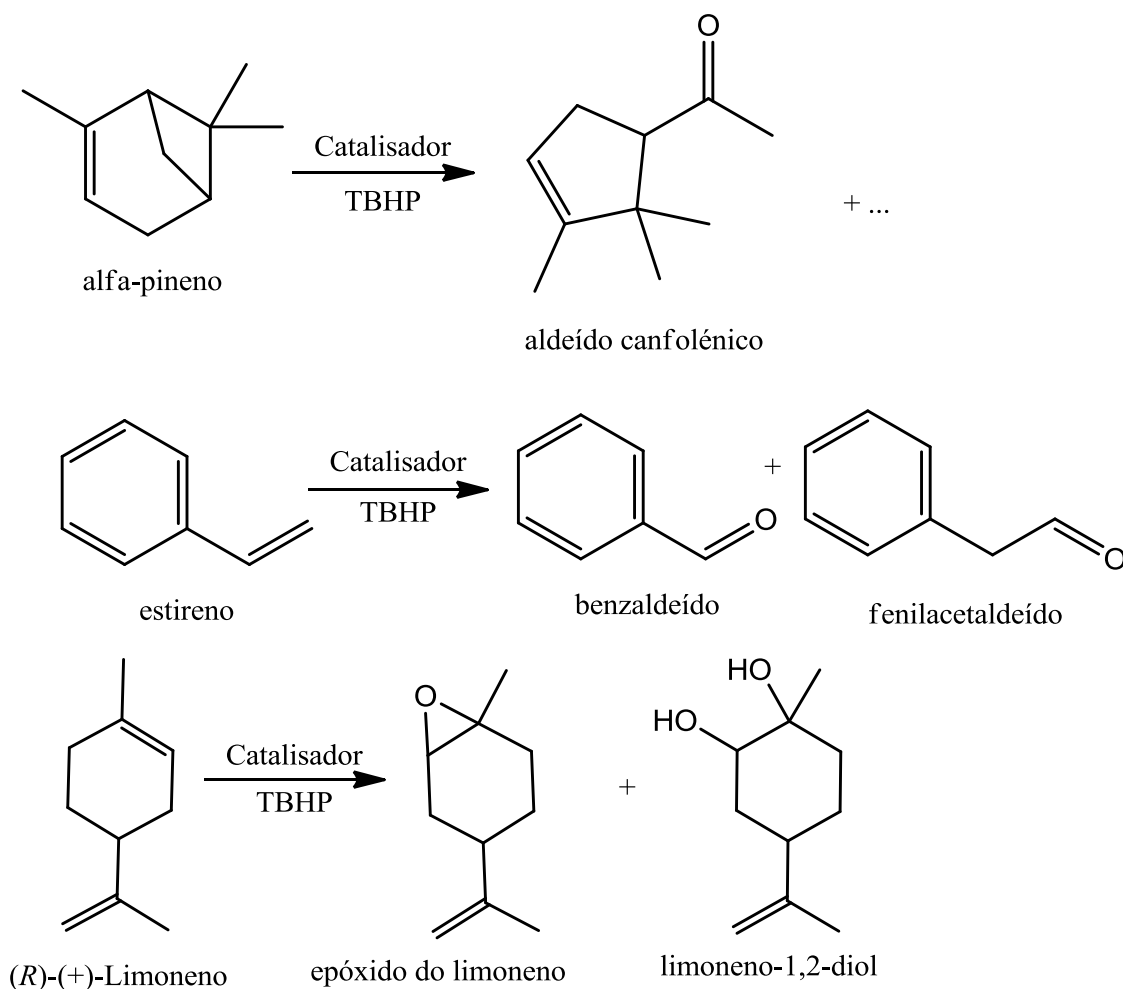
^a Seletividade para o epóxido, a menos que indicado. ^b Produtos de reação incluindo o 8,9-*p*-menteno-1,2- diol. ^c Seletividade para o aldeído canfolénico (o epóxido não foi detetado mas formaram-se outros produtos de reação, os quais não foram identificados). ^d Seletividade para o benzaldeído (o epóxido não foi detetado mas formaram-se outros produtos de reação, tais como o fenilacetaldeído).

As reações do norborneno, *cis*-cicloocteno, 1-octeno e *trans*-2-octeno originam os epóxidos correspondentes como únicos produtos de reação ao longo de 24 h de reação (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Equações químicas que representam as epoxidações do *cis*-cicloocteno, do 1-octeno, do *trans*-2-octeno e do norborneno

Em contrapartida, as reações, nas mesmas condições, com o estireno e α -pineno não são seletivas, originando um vasto conjunto de produtos de reação, incluindo o aldeído canfolénico provenientes do α -pineno, o benzaldeído e o fenilacetaldéido do estireno. A reação do (*R*)-(+)-limoneno origina (em grande parte) óxido de limoneno na presença do material Mo-MCM-41 mas, após 24 h, origina limoneno-1,2-diol como segundo produto de reação, com uma conversão de 32% e 45% para a reação catalisada com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e com o Mo-MCM-41, respetivamente (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Equação química que traduz a reação do α -pineno, do estireno e do (R)-(+)-limoneno com TBHP, catalisada por $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e Mo-MCM-41 (após 24 h)

Quando se estudou a reação do limoneno com TBHP e DCM como co-solvente, a uma temperatura a 55 °C, observou-se que a reação foi 100% seletiva para o óxido de limoneno com uma conversão de 59% e 45% (em 24 h) na presença do complexo **1** e do material Mo-MCM-41, respetivamente.

2.3. Conclusões

Este trabalho mostrou que o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) é um precursor eficaz para a deposição de espécies de óxidos de molibdénio(VI) em materiais de sílica mesoporosas pelo método de dispersão²⁹. O baixo valor de concentração de superfície, 0.17 Mo/nm², assegura que a maior parte das estruturas superficiais estão isoladas, na

forma de complexos monometálicos de dioxomolibdénio(VI). Apesar da baixa quantidade de centros metálicos à superfície, a atividade catalítica do material para a epoxidação seletiva do *cis*-cicloocteno, com TBHP sob condições normais, apresenta resultados satisfatórios comparativamente a outros complexos de molibdénio(VI) imobilizados em materiais de sílica reportados na literatura. O desempenho é semelhante ao exibido pelo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ em fase homogénea, o que sugere que a maioria, se não todos, os centros metálicos imobilizados no material mesoporoso estão cataliticamente ativos e acessíveis. Olefinas mais exigentes como o limoneno também podem ser epoxidadas com elevado rendimento, embora com uma menor seletividade. Outro factor importante é a estabilidade e a reciclagem do catalisador sob as condições reacionais usadas. Os testes de lixiviação indicam que a reação catalítica é principalmente, quanto à sua natureza, heterogénea, com uma pequena contribuição (no primeiro ciclo catalítico) das espécies ativas lixiviadas na fase líquida, como se confirmou nos testes com o material Mo-MCM-41. Estes resultados são consistentes com o facto de, provavelmente, a maioria dos átomos de molibdénio estarem ancorados à superfície através de ligações covalentes Si-O-Mo.

2.4. Parte Experimental

Materiais e métodos

Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto, recorrendo a técnicas de linha de vácuo/azoto com solventes secos.

As análises de molibdénio(VI) foram realizadas por ICP-OES (Plasma Acoplado Indutivamente – Espectroscopia de Emissão Atómica) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (por L. Carvalho) e as análises elementares de C, H e N foram efetuadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por M. F. Lucas). Os difratogramas de raios-X de pós foram efetuados num difratómetro Philips X'Pert (radiação Cu $K\alpha$, $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$), no Laboratório Central de Análises, na Universidade de Aveiro, equipado com um monocromador curvo de grafite e com uma porta amostra plana, numa configuração óptica Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). Os

difratogramas das amostras de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**1**) e Mo-MCM-41 foram registados com um passo de 0.02° e um tempo de contagem de 2s por passo.

A área superficial específica BET (p/p_0 desde 0.03 a 0.13) e o volume total do poro foram calculados por estudos de adsorção isotérmicas de azoto medidos a -196°C , usando um aparelho de adsorção gravimétrico, equipado com uma microbalança electrónica CI MK2-M5 e com um sensor de pressão Edwards Barocel. Antes das medições, os materiais MCM-41 e Mo-MCM-41 foram desgaseificados a 300 e 120°C respetivamente, durante uma noite, a uma pressão residual de *ca.* 10^4 mbar. As distribuições do tamanho dos poros (PSD) foram calculadas a partir da curva de adsorção do gráfico experimental das isotérmicas usando o método BJH com a equação de Kelvin modificada e uma correção para a espessura estatística da película das paredes do poro^{51,52}.

Os espectros de FT-IR foram obtidos no modo de transmissão num espectrómetro Mattson, modelo 7000, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências da região do infravermelho médio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), com uma resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em KBr e compactadas sob pressão na forma de pastilhas.

Os espectros de Raman, com transformada de Fourier, foram obtidos num espectrómetro Bruker RFS-100/S, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd/YAG (compasso coerente-1064/500) com um comprimento de onda de 1064 nm e 4 cm^{-1} de resolução, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências de $3600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de ^1H -RMN foi obtido num espectrómetro Bruker CXP-300, à temperatura ambiente. Os desvios químicos são expressos em partes por milhão (ppm), utilizando como referência o sinal do tetrametilsilano (TMS). Os espectros de estado sólido (MAS – Magic Angle Spinning) de ^{29}Si e ^{13}C foram registados a 79.49 MHz e 125.76 MHz, respetivamente, num espectrómetro Bruker Avance 400/500. Os espectros de ^{29}Si MAS foram obtidos com um pulso de 40° , frequência de rotação de 5.0-7.0 kHz e intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{29}Si CP MAS foram registados com um pulso de 90° , 8 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 5 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{13}C CP MAS foram registados com um pulso de 90° de 4.5 μs , 2 ms de tempo de contacto, frequência de rotação 7.0 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo. Os desvios químicos são referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do trimetilsilano (TMS).

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além da fronteira de absorção de raios-X foram realizadas na estação 16.5 do *Daresbury Laboratory Synchrotron Radiation Source* (DLS RS), no Reino Unido.

Os espectros EXAFS da fronteira-K para o molibdénio foram obtidos à temperatura ambiente. As medidas foram efetuadas com um feixe de radiação de 2 GeV, com correntes típicas de 170 - 200 mA. O monocromador utilizado é constituído por dois cristais de Si (220) que se encontram desfasados da resposta máxima em 70% para garantir uma rejeição harmónica do sinal. Quando necessário, as amostras sólidas foram diluídas com nitrato de boro (BN) e compactadas em pastilhas de 13 mm. Os varrimentos foram ajustados para registar a região de pré-fronteira em intervalos de 10 eV e a região pós-fronteira em intervalos de 0.04 \AA^{-1} , originando um tempo total de aquisição de cerca de 40 min por varrimento. Os varrimentos foram somados para melhorar a qualidade dos dados. Os programas EXCALIB (DL SRS) e PYSPLINE⁵³ foram utilizados para calibração e subtração da linha de fundo. Os espectros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos dados de EXAFS ponderados, não filtrados por Transformada de Fourier, através do programa EXCURVE (versão EXCURVE98⁵⁴) utilizando a teoria da onda curva^{55,56}. Os cálculos foram efetuados considerando apenas as contribuições do efeito de interferência unidirecional (“*single scattering*”). Os desvios de fase foram obtidos com o programa anteriormente referido usando os cálculos *ab initio* baseados no esquema de Hedin Lundqvist/von Barth. Para cada simulação EXAFS, a validade dos parâmetros extra foi verificada pelo método comparativo reduzido χ^2 ^[57].

O material MCM-41 foi sintetizada usando cloreto hexadecil-trimetilamónio como agente direcionador co-estruturante⁵⁸. O agente é parcialmente removido pela extração com a solução de 0.1 M NH_4NO_3 (Merck) em etanol 96% em refluxo durante 2 h. Depois de seco, o produto é calcinado, sob ar seco, a 550 °C durante 10 h. A temperatura é aumentada desde os 25 °C até aos 550 °C a 1 °C min^{-1} . Antes da reação de funcionalização do MCM-41, toda a água adsorvida foi removida do material por aquecimento a 120 °C durante 24 h em vácuo.

XRDP ($h k l$ em parêntesis): $2\theta(^{\circ}) = 2.15 (1 0 0)$, $3.71 (1 1 0)$, $4.29 (2 0 0)$, $5.77 (2 1 0)$; $a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 47.4 \text{ \AA}$.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1)

O composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ foi preparado como descrito na literatura³³. A uma solução aquosa de HCl 6M (100 mL) adicionou-se MoO_3 (10 g, 69.5 mmol). A mistura foi agitada e aquecida até perto do ponto de ebulição do MoO_3 . Depois de atingir a temperatura ambiente, a solução foi filtrada. Ao filtrado, em agitação, adicionou-se DMF (25 mL). Observou-se a formação de um precipitado microcristalino, que foi recolhido por filtração, lavado com acetona/éter etílico (1:1) (50 mL) e seco em vácuo. Rendimento: 21.2 g, 88%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{MoO}_4$ (345.03): C, 20.89; H, 4.09, N, 8.12. *Análise elementar experimental*: C, 20.49; H, 3.89; N, 7.95. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 2947 (m), 1653 (vs), 1488 (m), 1434 (vs), 1374 (vs), 1246 (s), 1118 (s), 1055 (m), 1008 (m), 942 (vs), 902 (vs), 683 (vs), 416 (m), 397 (s), 389 (s), 378 (s), 338 (s). *Raman* (cm^{-1}): 3016, 2986, 2942, 2827, 1646, 1493, 1436, 1425, 1376, 1120, 938, 905, 865, 689, 683, 419, 390, 378, 311, 260, 225, 150, 127, 85. *RMN*¹H (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.89 (s, 1H), 2.84 (s, 3H), 2.75 (s, 3H). *RMN*¹³C CP/MAS: δ = 167.3 (C=O), 38.4 (N-CH₃), 32.1 (N-CH₃).

Mo-MCM-41

Uma solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (1) (1.05 g, 3.0 mmol) em CH_2Cl_2 (80 mL) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41 (2 g) em CH_2Cl_2 (10 mL). Esta mistura esteve em agitação durante 12 h à temperatura ambiente. A solução foi filtrada e o pó azul pálido resultante foi lavado com CH_2Cl_2 (3 x 30 mL) e seco durante várias horas a pressão reduzida e temperatura ambiente. *Análise elementar experimental*: Mo, 2.21; C, 3.49; H, 1.18; N, 0.82. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3453 (br), 2942 (w), 1654 (m), 1438 (w), 1384 (w), 1235 (m), 1081 (vs), 970 (br), 910 (sh), 801 (m), 565 (br), 458 (m). *RMN*¹³C CP/MAS: δ = 164.2 (C=O), 35.6 (N-CH₃), 30.1 (N-CH₃). *RMN*¹³C CP/MAS: δ = -109.1 (Q⁴) [Qⁿ = Si(OSi)_n(OH)_{4-n}]. *RMN*²⁹Si CP/MAS: δ = -101.5 (Q³), -109.3 (Q⁴).

Reações de oxidação catalítica

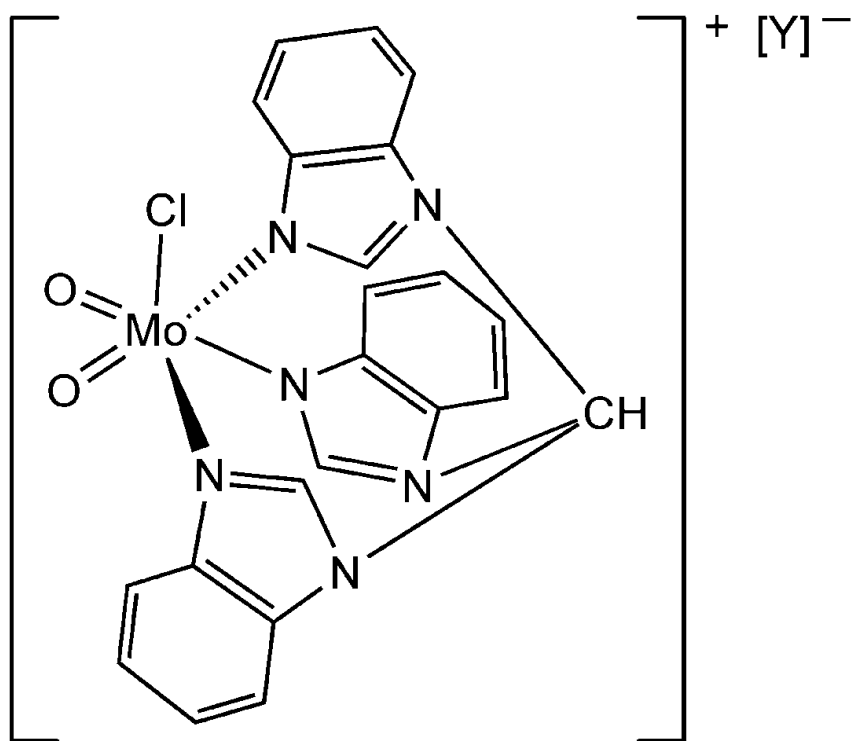
As reações de epoxidação, em fase líquida, foram realizadas em reatores fechados e equipados com agitação magnética e imersos num banho de óleo termostizado. Foram usadas proporções molares para o complexo/substrato e para o substrato/oxidante de 1:1 e 1:1.6, respetivamente. Os oxidantes foram o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) (5.5 M em decano), o hidroperóxido de cumeno (CuOOH) (80% em cumeno) e a solução aquosa de água oxigenada (H₂O₂) a 30%. As reações foram realizadas a 25 ou 55°C, sem co-solvente adicional ou com *n*-hexano, diclorometano ou dimetilformamida (1.2 L de co-solvente por mol de olefina). As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas usando um cromatógrafo de gás (Varian 3900), equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm ou CPWAX52CB, 30 m x 0.53 mm) e um detetor de ionização de chama. Os produtos foram identificados por GC-MS (HP 5890 Series II GC e HP 5970 Series Mass Selective Detector) usando He como gás de arraste.

2.5. Referências

1. Spencer, N. D.; Pereira, C. J.; Grasselli, R. K.; *J. Catal.* **1990**, 126, 546.
2. Banares, M. A.; Fierro, J. L. G.; Moffat, J. B.; *J. Catal.* **1993**, 142, 406.
3. Parmaliana, A.; Sokolovskii, V.; Miceli, D.; Arena, F.; Giordano, N.; *J. Catal.* **1994**, 148, 514.
4. Desikan, A. N.; Zhang, W.; Oyama, S. T.; *J. Catal.* **1995**, 157, 740.
5. Ramani, N. C.; Sullivan, D. L.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J.-M.; Wachs, I. E.; *J. Catal.* **1998**, 176, 143.
6. Bakala, P. C.; Briot, E.; Salles, L.; Brégeault, J.-M.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 300, 91.
7. Banares, M. A.; Hu, H. C.; Wachs, I. E.; *J. Catal.* **1994**, 150, 407.
8. Seman, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Radhakrishnan, R.; Oyama, S. T.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12965.
9. Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4380.
10. Arena, F.; Parmaliana, A.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19994.
11. Radhakrishnan, R.; Reed, C.; Oyama, S. T.; Seman, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Ohminami, Y.; Asakura, K.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8519.
12. Jarupatrakorn, J.; Coles, M. P.; Tilley, T. D.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1818.
13. Ohler, N.; Bell, A. T.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2700.
14. Chempath, S.; Zhang, Y.; Bell, A. T.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1291.
15. Lee, E. L.; Wachs, I. E.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6487.
16. Iwasawa, Y.; *Adv. Catal.* **1987**, 35, 187.
17. Kikutani, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 142, 247;
18. Braun, S.; Appel, L.G.; Camorim, V.L.; Schmal, M.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6584;
19. Higashimoto, S.; Hu, Y.; Tsumura, R.; Iino, K.; Matsuoka, M.; Yamashita, H.; Shul, Y. G.; Che, M.; Anpo, M.; *J. Catal.* **2005**, 235, 272.
20. del Arco, M.; Carrazán, S. R. G.; Martín, C.; Martín, I.; Rives, V.; Malet, P.; *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1313.
21. Mestl, G.; Srinivasan, T. K. K.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, 40, 451.
22. Bakala, P. C.; Briot, E.; Piquemal, J.-Y.; Brégeault, J.-M.; Beaunier, P.; *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1447.
23. Thomas, J. M.; Raja, R.; Lewis, D. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6456;
24. Jain, K. R.; Kühn, F. E.; *Dalton Trans.* **2008**, 2221.
25. Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J.-M.; Hardcastle, F. D.; Turek, A. M.; Wachs, I. E.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8781.
26. Louis, C.; Che, M.; Anpo, M.; *J. Catal.* **1993**, 141, 453.
27. Griffe, B.; Sierralta, A.; Ruetter, F.; Brito, J. L.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, 625, 59.
28. Zhuang, Q.; Fukuoka, A. Fujimoto, T.; Tanaka, K.; Ichikawa, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 745.
29. Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F.; Gustin, E.; Bouwen, A.; Schoemaker, D.; Rao, R. R.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 1, 4099.
30. Shannon, I. J.; Maschmeyer, T.; Oldroyd, R. D.; Sankar, G.; Thomas, J. M.; Perrot, H.; Balkdjian, J.-P.; Che, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1998**, 94, 1495.
31. Larson, M. L.; Moore, F. W.; *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 801;

32. Butcher, R. J.; Gunz, H. P.; Maclagan, R. G. A. R.; Powell, H. K. J.; Wilkins, C. J.; Hian, Y. S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1975**, 1223;
33. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Sanz-Aparicio, J.; Martinez-Ripoll, M.; *Polyhedron* **1994**, 13, 2745;
34. Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Herrmann, W. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 3.
35. Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; Fischer, J.; Mitschler, A.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 291.
36. Jeyakumar, K.; Chand, D. K.; *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 840.
37. Sanz, R.; Escribano, J.; Pedrosa, M. R.; Aguado, R.; Arnáiz, F. J.; *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 713.
38. Gago, S.; Neves, P.; Monteiro, B.; Pessêgo, M.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Moreira, J.; Silva, C. M.; Gonçalves, I. S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 29-30, 4528.
39. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edn., *Academic Press*, London, **1982**.
40. Florian, L. R.; Corey, E. R.; *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 722.
41. Evans, J.; Gauntlett, J. T.; Mosselmans, J. F. W.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1990**, 107.
42. Miller, M. M.; Sherrington, D. C.; *J. Catal.* **1995**, 152, 368.
43. Pereira, C. C. L.; Balula, S. S.; Almeida Paz, F. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8508.
44. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *New J. Chem.* **2004**, 28, 308.
45. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716.
46. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, É.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370.
47. Groarke, M.; Gonçalves, I. S.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 108.
48. Jia, M.; Thiel, W. R.; *Chem. Commun.* **2002**, 2392.
49. Jia, M.; Seifert, A.; Thiel, W. R.; *Chem. Mater.* **2003**, 2174.
50. Melero, J. A.; Iglesias, J.; Arsuaga, J. M.; Sainz-Pardo, J.; Frutos, P.; Blazquez, S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 331, 84.
51. Kruk, M.; Jaroniec, M.; *Langmuir* **1997**, 13, 6267;
52. Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10670.
53. Tenderholt, A.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; PySpline: A Modern, Cross-Platform Program for the Processing of Raw Averaged XAS Edge and EXAFS Data, AIP Proceedings of the 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13), **2007**, 882, 105.
54. Binsted, N.; EXCURV98, CCLRC Daresbury Laboratory computer programme, **1998**.
55. Gurman, S. J.; Binsted, N.; Ross, I.; *J. Phys. C* **1984**, 17, 143.
56. Gurman, S. J.; Binsted, N.; Ross, I.; *J. Phys. C* **1986**, 19, 1845.
57. O'Donnell, K. P.; Mosselmans, J. F. W.; Martin, R. W.; Pereira, S.; White, M. E.; *J. Phys. Condens. Matter.* **2001**, 13, 6977.
58. Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Henriques, C.; Ribeiro, M. F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 94, 56.

Capítulo 3. Epoxidação catalítica de olefinas com dioxocomplexos de Mo(VI) catiónicos em líquidos iónicos



Y = Cl, BF₄, PF₆

Capítulo 3. Epoxidação catalítica de olefinas com dioxocomplexos de Mo(VI) catiónicos em líquidos iônicos117

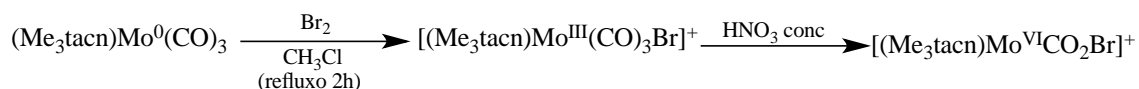
3.1. Introdução	119
3.2. Resultados e Discussão	120
Preparação dos complexos	120
Estudos catalíticos	124
3.3. Conclusões.....	133
3.4. Parte Experimental	133
Materiais e métodos	133
Tris(benzimidazolil)metano (HC(bim) ₃)	134
[MoO ₂ (HC(bim) ₃)]Cl (1)	134
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]X (X = BF ₄ (2), PF ₆ (3))	135
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]BF ₄ (2)	135
[MoO ₂ Cl(HC(bim) ₃)]PF ₆ (3)	135
Reações de oxidação catalíticas	136
3.5. Referências	137

3.1. Introdução

Nos últimos anos, um grande número de complexos de dioxomolibdênio(VI) do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n$ com ligandos aniônicos X (F, Cl, Br, grupos alquilo, OSiR_3 e SCN) e ligandos neutros, L, foram sintetizados e estudados como catalisadores na epoxidação de olefinas em fase líquida¹⁻⁴. Os ligandos neutros podem ser ligandos monodentados ($n = 2$) tais como acetonitrilo, *N,N'*-dimetilformamida e o OPR_3 ⁵⁻⁸, ou ligandos bidentados ($n = 1$), os quais podem conter átomos doadores de oxigênio ou azoto⁹⁻¹⁷.

Complexos catiónicos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}(\text{L})]\text{Y}$ com ligandos tridentados de azoto, como 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (R_3tacn) e tris-1-pirazolilmetano $[\text{HC}(\text{pz})_3]$, têm sido muito menos estudados¹⁸⁻²¹. A facilidade de coordenação destes ligandos tem um grande interesse na química bio-inorgânica devido à sua capacidade em imitar o ligando tris-imidazólio ligado aos locais das enzimas²².

Em 1985, Wieghardt e seus colaboradores concluíram que a oxidação de $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}]^+$, em ácido nítrico, originava $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{MoO}_2\text{Br}]^+$ (Equação 3.1) mas não realizaram os respectivos estudos catalíticos¹⁸.



Equação 3.1. Síntese do composto $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{MoO}_2\text{Br}]^+$

Uma preparação mais conveniente deste complexo, realizada em 2001, para os ligandos $\text{HC}(\text{pz})$ e tris(3,5-dimetil-pirazolil)metano $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3$, consiste na reação direta de $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) com o respectivo ligando em THF ¹⁹. A atividade catalítica destes complexos na epoxidação do *cis*-cicloocteno com o oxidante hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) encontra-se dentro do intervalo de valores normalmente observados para os complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n$ com ligandos N-doadores.

Mais recentemente, outros exemplos de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{L})]\text{Y}$ com ligandos como 1,4,7-triazaciclono-nano e 1,1,1-tris-amino(metil)etano foram sintetizados e estudados como catalisadores na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP como oxidante²⁰. As atividades catalíticas e as seletividades em relação ao respectivo epóxido foram ligeiramente inferiores às exibidas pelos complexos análogos com os ligandos $\text{HC}(\text{Pz})_3$ e $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3$ ¹⁹.

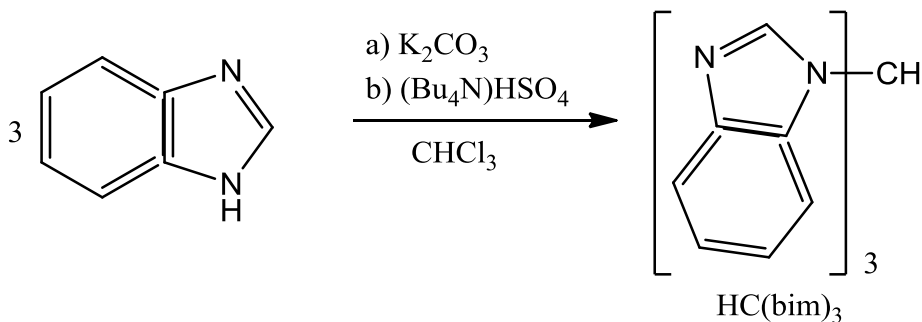
No caso do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{Bn}_3\text{Me}_3\text{-tame})]\text{BF}_4$; ($\text{Bn}_3\text{Me}_3\text{-tame} = N,N',N'$ -tri-benzil-1,1,1-tris-metil-amino-metil-etano) com o líquido iônico 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio-bis(tri-flúor-metil-sulfonil)imida $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$, como solvente, permitiu uma reciclagem simples do catalisador/solvente através da extração dos reagentes e produtos com *n*-hexano²¹. Perdeu-se alguma atividade catalítica entre o primeiro e o segundo ciclos mas, depois, esta estabilizou e a seletividade da epoxidação aumentou com os ciclos.

Neste capítulo, e tendo em conta os esforços para explorar ligandos multidentados para o fragmento cis-MoO_2^{2+} ^{23,24}, o objetivo prendeu-se com o estudo do ligando tris(benzimidazolil)metano ($\text{HC}(\text{bim})_3$) na síntese de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{BF}_4$ e PF_6). Estes três complexos foram testados como catalisadores na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP. Foram ainda utilizados quatro líquidos iônicos diferentes, à temperatura ambiente, para melhorar a reciclagem dos complexos. Também foram efetuadas experiências adicionais com diferentes olefinas e oxidantes.

3.2. Resultados e Discussão

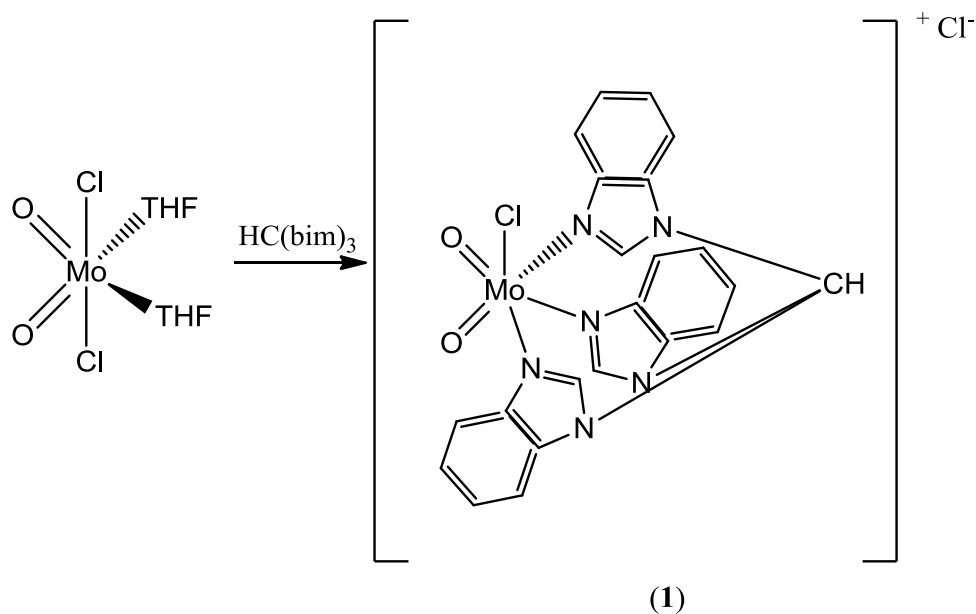
Preparação dos complexos

O ligando tris(benzimidazolil)metano ($\text{HC}(\text{bim})_3$) foi preparado sob condições catalíticas de transferência de fase, pela reação do benzimidazole com CHCl_3 , na presença de hidrogenossulfato de tetra-butyl-amónio (Equação 3.2)²⁵.



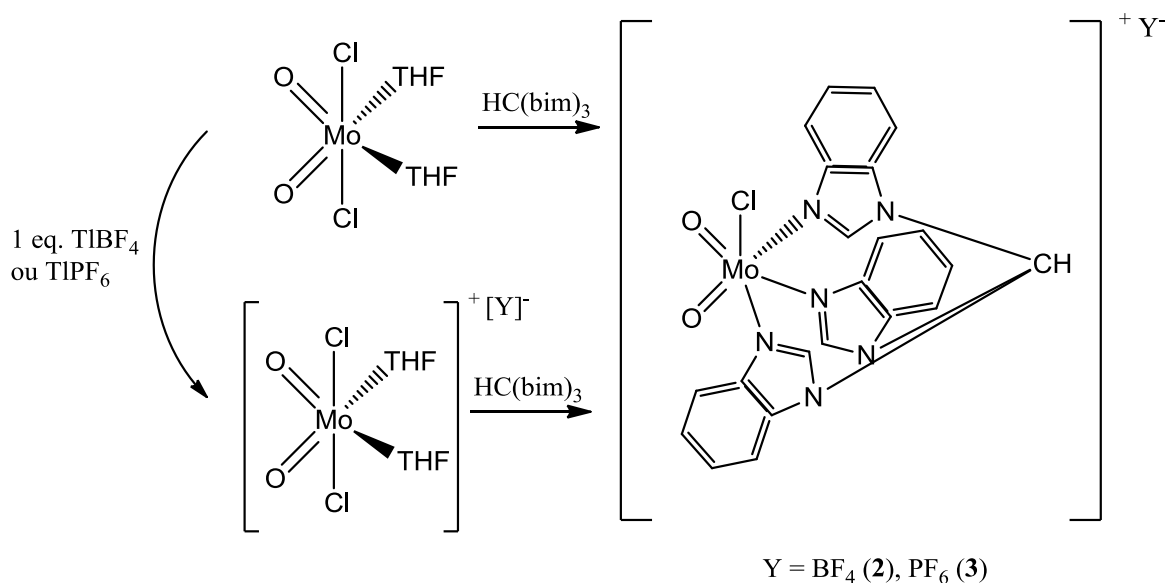
Equação 3.2. Síntese do ligando $\text{HC}(\text{bim})_3$

Adicionou-se 1 equivalente de ligando ao $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ para formar o complexo iônico $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{Cl}$ (**1**) (Equação 3.3).



Equação 3.3. Síntese do complexo $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{Cl}$ (**1**)

Os complexos $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{BF}_4$ (**2**) e $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{PF}_6$ (**3**) foram sintetizados pela reação do $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})_3]\text{Y}$ (formado *in situ* a partir da reação de 1 equivalente de TIBF_4 ou TIPF_6 com MoO_2Cl_2 , em THF) com 1 equivalente de ligando – $\text{HC}(\text{bim})_3$ (em THF) (Equação 3.4). As análises elementares para os complexos **1-3** estão de acordo com os valores de composição esperados.



Equação 3.4. Síntese dos complexos $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{BF}_4$ (**2**) e $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{PF}_6$ (**3**)

Os espectros de FT-IR (Figura 3.1) e Raman do ligando HC(bim)₃ mostram que o ligando apresenta bandas diferentes dependendo da coordenação do contra-íão a que está sujeito.

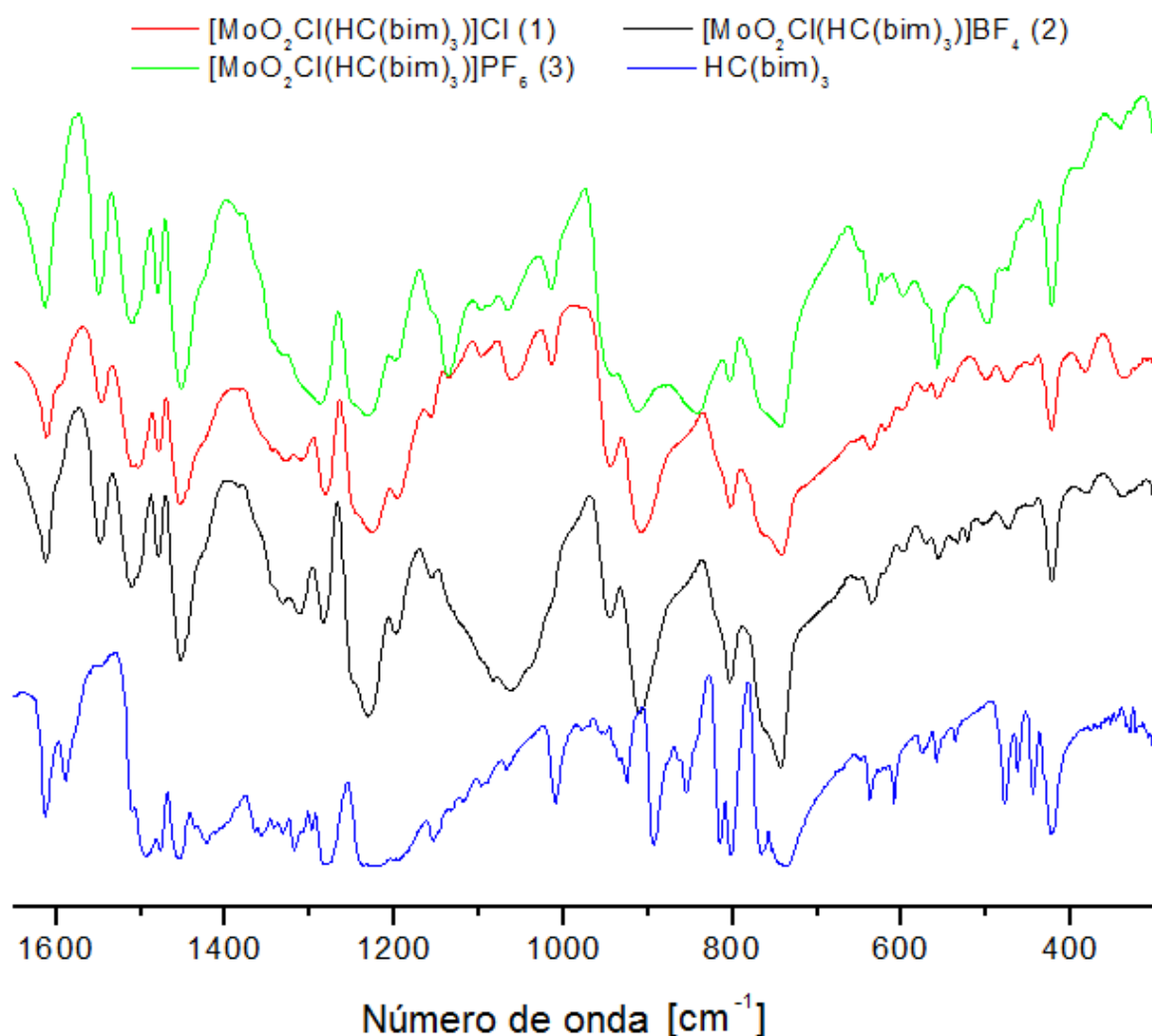


Figura 3.1. Espectros de FT-IR do ligando HC(bim)₃ e dos complexos **1-3**

Analisando a Figura 3.1 verifica-se que o ligando HC(bim)₃ apresenta cinco bandas correspondentes às vibrações de alongamento do anel: 1454, 1477, 1495, 1510 e 1549 cm⁻¹. As bandas a 1454, 1510 e 1549 cm⁻¹ ganham intensidade nos complexos **1-3**. Observa-se ainda que os compostos **1-3** mostram duas bandas a 1612 ± 2 cm⁻¹ e 1593 ± 1 cm⁻¹ (esta última não está totalmente resolvida no espectro de IR) correspondentes aos modos de vibração ν(C=C) e ν(C=N) do grupo de benzimidazole.

A banda a 1510 cm^{-1} aparece como um ombro fraco quer no espectro FT-IR como no de Raman, e a banda a 1549 cm^{-1} é muito fraca no espectro de FT-IR e não se observa no espectro de Raman.

No ligando coordenado, a vibração a 1454 cm^{-1} aumenta de intensidade e desloca-se para $1447 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ no espectro de Raman, a vibração a 1495 cm^{-1} desvia-se para $1502 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (aparece como um ombro no espectro de FT-IR e como uma banda de média intensidade no espectro de Raman), e as vibrações a 1510 e 1549 cm^{-1} aumentam de intensidade (especialmente notável no espectro de FT-IR onde aparecem com intensidade média/forte). Outra diferença representativa ocorre na região dominada pelas vibrações de alongamento da ligação Mo=O. A vibração de alongamento simétrica para a unidade $cis\text{-[MoO}_2\text{]}^{2+}$ aparece por volta dos 945 cm^{-1} como uma banda forte no espectro de Raman e fraca no espectro de infravermelho enquanto a vibração de alongamento assimétrica aparece a 910 cm^{-1} como uma banda fraca no Raman e forte no FT-IR.

A presença do anião tetrafluoroborato no complexo $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{BF}_4$ (**2**) é confirmada pela forte banda de absorção ($\nu(\text{B-F})$) a 1061 cm^{-1} . De um modo análogo, o complexo $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)]\text{PF}_6$ (**3**) exibe bandas médias /fortes entre 841 e 557 cm^{-1} devido ao ião PF_6^- . A banda fraca entre os $334\text{-}341\text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho dos três complexos é atribuída à vibração $\nu(\text{Mo-Cl})$ ^{12,26-28}.

Os espectros de $^1\text{H-RMN}$ dos complexos **1-3** foram obtidos em DMSO-d_6 à temperatura ambiente. Todos os três complexos mostram os grupos benzimidazole equivalentes com um singlete a 8.50 ppm para N-CH=N e um duplete de dupletos a 7.80 ppm para os prótons aromáticos (3H). A ressonância para os nove prótons aromáticos remanescentes aparecem sobrepostas entre os 7.20 e os 7.44 ppm , e a ressonância C-H foi encontrada a 9.78 ppm . Comparando os espectros do ligando livre, as ressonâncias N-CH=N e C-H são desviadas ligeiramente para campos mais baixos (Figura 3.2).

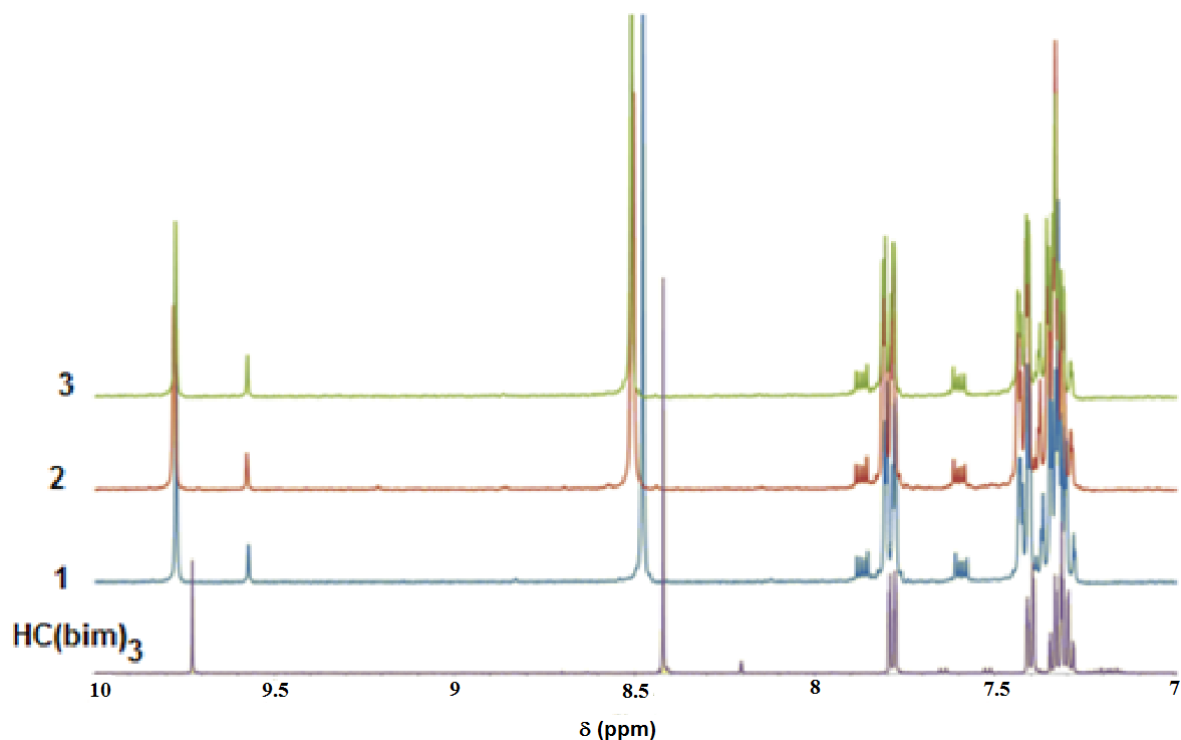


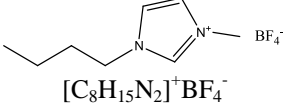
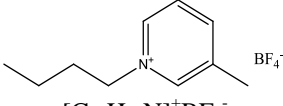
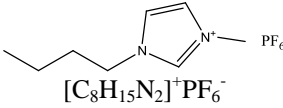
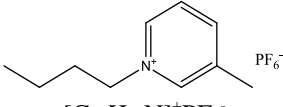
Figura 3.2. Espectro de ^1H -RMN do ligando $\text{HC}(\text{bim})_3$ e dos complexos **1-3**

Estudos catalíticos

O desempenho catalítico dos complexos $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Cl}]$ (**1**), $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{BF}_4]$ (**2**) e $[\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{PF}_6]$ (**3**) foi estudado na epoxidação, em fase líquida, do *cis*-cicloocteno, escolhido como substrato modelo, a $55\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando como oxidante o TBHP (em decano). Os complexos **1-3** não são completamente solúveis nos sistemas reacionais constituídos por TBHP/decano/NAS (sem solvente adicional) e por TBHP/decano/DCE (DCE = dicloroetano).

Nos testes realizados sem catalisador observou-se que não existe uma conversão mensurável da olefina. Já na presença dos complexos **1-3** observou-se conversões entre os 61 e os 98% após 24 h, e obteve-se o óxido do cicloocteno como único produto reacional (ver Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Desempenho catalítico dos complexos **1-3** na oxidação de olefinas, com TBHP (em decano), a 55 °C.

Solvente ^a	Complexo	TOF ^b (mol mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹)	Conversão ^c	Solubilidade ^d
NAS	1	141	93 (96) ^e	-
	2	148	93 (94)	-
	3	87	63 (58)	--
DCE	1	201	96	-
	2	168	98	-
	3	69	61	--
 [C ₈ H ₁₅ N ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	1	76	78 (70)	++
	2	91	75 (60)	+
	3	15	40 (23)	-
 [C ₁₀ H ₁₆ N] ⁺ BF ₄ ⁻	1	64	80 (71)	++
	2	102	81 (59)	+
	3	15	40 (13)	-
 [C ₈ H ₁₅ N ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	1	142	91 (89)	++
	2	67	45 (11)	-
	3	22	42 (11)	--
 [C ₁₀ H ₁₆ N] ⁺ PF ₆ ⁻	1	163	94 (87)	++
	2	73	51 (11)	-
	3	19	40 (17)	--

^a NAS = sem adição de solvente e DCE = 1,2-dicloroetano.^b Valor da atividade do catalisador (TOF) calculada aos 10 min reacionais.^c Conversão do cicloocteno ao fim de 24 h.^d Solubilidade aparente variando desde o “muito solúvel” (++) ao “pouco solúvel” (--).^e Os valores entre parêntesis são respeitantes à conversão do cicloocteno ao fim de 24 h para o segundo ciclo.

Os valores da atividade catalítica (TOFs) calculadas após 10 min de reação, os perfis catalíticos até às 6 h (Figura 3.3) e a conversão após 24 h, mostraram que o uso do dicloroetano (DCE) como co-solvente foi ligeiramente benéfico apenas para as situações em que se usou o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)Cl] (**1**) e [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄] (**2**) como catalisadores e foi prejudicial no caso do complexo [MoO₂(HC(bim)₃)PF₆] (**3**).

As conversões ao fim de 24 h aumentaram na ordem $3 < 2 \cong 1$. Estas diferenças na atividade catalítica podem ser devidas, pelo menos parcialmente, às diferenças de solubilidade da espécie metálica ativa; o complexo **3** é menos solúvel do que **1** e **2** sob as condições reacionais utilizadas.

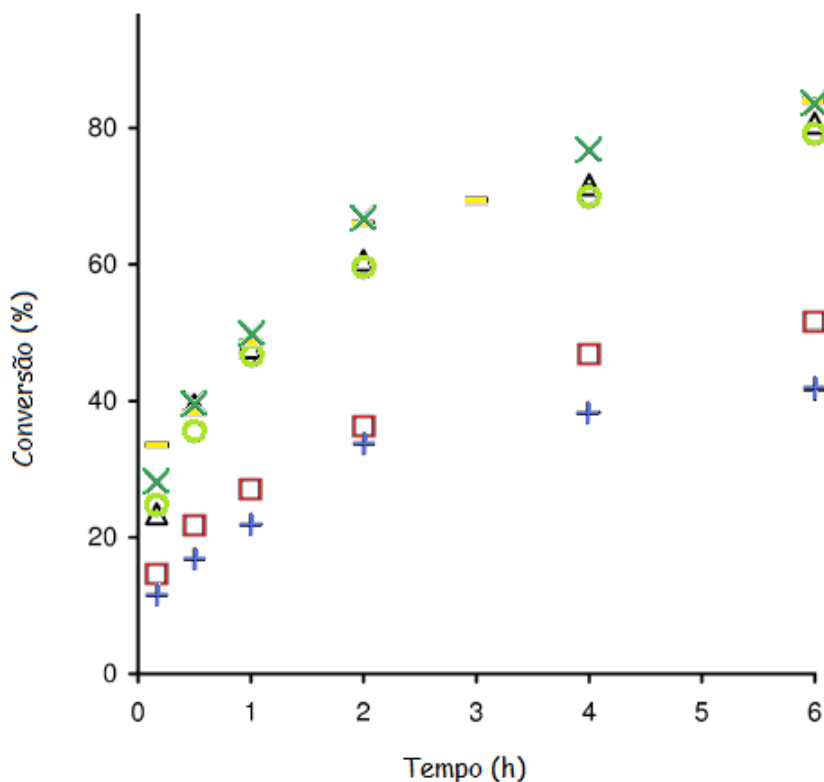


Figura 3.3. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP (em decano) a 55 °C na presença do complexo **1** (Δ NAS; — DCE), **2** (\circ NAS; X DCE) e **3** (\square NAS; + DCE)

Dos seis sistemas investigados, o maior valor de TOF encontrado foi de 201 mol mol_{Mo}⁻¹h⁻¹ para o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)Cl (**1**) usando DCE como co-solvente. O desempenho catalítico dos complexos **1** e [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄ (**2**) são comparáveis com os valores da literatura dos complexos do tipo [MoO₂X(L)]X (X = Cl, Br) contendo ligandos de tris-pirazolilmetano (sob condições reacionais semelhantes às usadas neste trabalho) cujos valores se encontram entre os 76 e os 98% para a conversão do *cis*-cicloocteno (ao fim de 24 h) e nos 100% para a seletividade do epóxido¹⁹. Tal como foi referido anteriormente (*Vide* secção 3.1. Introdução), os complexos [MoO₂Cl(L)]Y (Y = Cl ou BF₄) contendo 1,1,1-tris-aminometilmetano, deram origem a conversões entre os 61-75%, após 24 h, e a valores para a seletividade do epóxido entre os 74 e os 82%.

Depois das primeiras 24 h com os complexos **1-3** (sem co-solvente adicional), o sólido não dissolvido (denominado **1a-3a**) foi separado por centrifugação a 3500 rpm durante 10 min, lavado cuidadosamente com *n*-hexano e seco à temperatura ambiente durante a noite. Quando estes sólidos recuperados foram usados num segundo ciclo, o mesmo perfil catalítico foi alcançado ao fim de 10 min para **1a**, 4 h para o **2a** e 24 h para o **3a** (Tabela 3.1).

Comparando os espectros de FT-IR dos sólidos originais (**1-3**) com os dos sólidos recuperados (**1a-3a**), não se observam diferenças significativas nas bandas características do HC(bim)₃ coordenado.

Para o [MoO₂(HC(bim)₃)Cl] (**1**) e **1a**, as bandas atribuídas aos modos de alongamento do Mo=O (900-950 cm⁻¹) e do Mo-Cl (334 cm⁻¹) também não sofreram alterações, o que indica que o complexo é bastante estável sob as condições de oxidação aplicadas.

O espectro de FT-IR do **3a** comprova a presença da unidade *cis*-[MoO₂]²⁺ (ν(Mo=O) = 935 e 903 cm⁻¹). No entanto, o desvio das frequências de alongamento para números de onda mais baixos comparado com os valores obtidos para o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)PF₆] (**3**), juntamente com a aparente perda do pico a 341 cm⁻¹ atribuída à ν(Mo-Cl), indica uma modificação a nível estrutural do **3a**. A intensidade relativa da banda a 744 cm⁻¹ para o sólido **3a** sofreu um aumento significativo atribuído à presença da vibração Mo-O-Mo²⁸. Estes dados são, portanto, consistentes com a formação de um dímero de dioxo-μ-oxo-molibdénio(VI) do tipo [MoO₂(μ₂-O)(HC(bim)₃)₂](Y)₂ (Y = PF₆).

O sólido **2a** também exhibe desvios no ν(Mo=O) comparativamente ao complexo [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄] (**2**) contudo, a presença de espécies diméricas é menos clara uma vez que se observou uma banda fraca a 338 cm⁻¹ para a ν(Mo-Cl) e não se observou o aumento da intensidade da banda a 744 cm⁻¹.

A fim de se obter uma ideia mais clara acerca das contribuições feitas pelas espécies não dissolvidas nas reações catalíticas, foi feito um estudo com os complexos [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄] (**2**) e [MoO₂(HC(bim)₃)PF₆] (**3**), num sistema com TBHP (em decano), sem co-solvente adicional. O material não dissolvido foi removido da mistura reacional ao fim de 2 h, por filtração (a 55 °C) através de uma membrana Whatman PVDF w/GMF 0.2 μm, e a solução resultante da filtração continuou em agitação durante mais 22 h. Após estas 22 h e para a reação com o complexo

[MoO₂(HC(bim)₃)]BF₄ (**2**), adicionou-se *n*-hexano à solução o que originou a formação de um precipitado que foi filtrado, lavado com *n*-hexano e seco à temperatura ambiente. Os resultados obtidos por FT-IR e por ¹H-RMN para este sólido foram concordantes com os do **2a**.

Quanto à conversão da olefina entre as 2 e as 24 h (sem o material não dissolvido) verificou-se que esta foi de apenas 16% para o complexo **2** e 13% para o **3**, comparado com os 33% de **2** e 27% de **3**, para os testes catalíticos não interrompidos. Estes resultados confirmam que os complexos de molibdénio dissolvidos são cataliticamente ativos, mas também confirmam que o sólido não dissolvido contribui, de alguma forma, para a velocidade da reação global. Possivelmente, a solubilidade, a concentração e/ou a natureza da espécie metálica ativa varia durante o curso da reação.

Com o objetivo de facilitar a reciclagem dos complexos **1-3** quando usados como catalisadores na epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP (em decano), usaram-se os líquidos iónicos [BMIM]Y e [BMPy]Y (Y=BF₄ ou PF₆) como solventes. Os testes mostraram que o oxidante é miscível e a olefina imiscível em todos os quatros líquidos iónicos utilizados, enquanto o decano é imiscível em [BMIM]BF₄ e [BMPy]BF₄ e miscível em [BMIM]PF₆ e [BMPy]BF₄. O comportamento do decano não é surpreendente se considerarmos que o líquido iónico hexafluorofosfato é relativamente hidrofóbico, enquanto o tetrafluoroborato é particularmente hidrofílico/higroscópico²⁹.

O complexo [MoO₂(HC(bim)₃)]Cl (**1**) pode ser completamente dissolvido nos líquidos iónicos puros e continuar muito solúvel durante as reações catalíticas. Contrariamente, o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)]BF₄ (**2**), que também é solúvel em líquidos iónicos puros, torna-se pouco solúvel quer em [BMIM]PF₆ quer em [BMPy]PF₆ aquando da adição do oxidante e da olefina. O complexo [MoO₂(HC(bim)₃)]PF₆ (**3**) é pouco solúvel em qualquer dos quatro líquidos iónicos utilizados.

As diferentes velocidades reacionais observadas para os vários sistemas são, provavelmente, influenciadas em larga extensão pelas diferenças na solubilidade usando uma escala simplificada baseada nas observações feitas a olho nu (*Vide* Tabela 3.1). Consequentemente, os melhores resultados (conversões de 75-94% em 24 h) foram obtidos para o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)]Cl (**1**), usando os quatro líquidos iónicos, e para o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)]BF₄ (**2**) usando [BMIM]BF₄ e [BMPy]BF₄ (*Vide* Tabela 3.1). Para os outros sistemas foram obtidas conversões entre os 40-51%. Em

todos os casos, o óxido do cicloocteno foi o único produto de reação. Para um determinado anião de um líquido iónico, a comutação de catião básico de imidazólio para uma base de piridínio, não foi suficientemente forte para influenciar a velocidade da reação de epoxidação. Por outro lado e para o complexo **1**, as velocidades reacionais obtidas utilizando os líquidos iónicos com o ião hexafluorofosfato foram significativamente superiores comparativamente às obtidas com o ião tetrafluoroborato. Durante o curso das reações, observou-se que a fase orgânica (em cima) estava incolor, enquanto a fase dos líquidos iónicos ficava amarela devido à presença de espécies de Mo(VI). A reação de epoxidação, nesses sistemas bifásicos, funcionou como um processo catalítico heterogéneo onde, virtualmente, todas as espécies metálicas ativas estão localizadas nos líquidos iónicos, que é imiscível com a olefina.

A reciclagem dos sistemas **1-3**/Líquidos Iónicos (LI) foi estudada através da realização de dois ciclos consecutivos de 24 h a 55 °C. A fim de recuperar a mistura LI/catalisador, após a catálise, foram executadas três extrações por solvente consecutivas (3 x 1 mL de *n*-hexano). O *n*-hexano foi o solvente escolhido por ser imiscível com os líquidos iónicos, permitindo assim a remoção quantitativa da olefina e do epóxido já que os complexos [MoO₂(HC(bim)₃)Cl] (**1**), [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄] (**2**) e [MoO₂(HC(bim)₃)PF₆] (**3**) são insolúveis neste solvente. Em cada extração com solvente, a mistura bifásica líquido-líquido foi agitada, à temperatura ambiente, durante alguns minutos e, posteriormente, foi centrifugada e decantada. A análise de Mo por ICP-OES mostrou que apenas 1% das espécies deste metal se perderam durante a operação de extração. Após a remoção da camada de *n*-hexano, foram adicionadas, à mistura LI/catalisador, quantidades iguais às usadas no primeiro ciclo, de oxidante e de olefina.

Para o sistema catalítico contendo o complexo [MoO₂(HC(bim)₃)Cl] (**1**), as conversões, ao fim de 24 h, diminuíram de um factor entre 1.02-1.13. Este decréscimo pode ser devido ao facto de se ter perdido algum sólido nas amostras monitorizadas pelo cromatógrafo gasoso.

Com o [BMIM]PF₆, as conversões para os complexos [MoO₂(HC(bim)₃)BF₄] (**2**) e [MoO₂(HC(bim)₃)PF₆] (**3**) decresceram de um factor de 4 do primeiro para o segundo ciclo. Em trabalhos anteriores com o complexo [MoO₂Cl(Bn₃Me₃-tame)]BF₄, verificou-se um decréscimo na conversão de um factor de 2, ao fim de 30 h²¹. A reciclagem do complexo **2** em líquidos iónicos com o anião tetrafluoroborato é melhor do que em

hexafluorofosfato, o que parece ser consistente com o aumento da solubilidade. Quanto ao complexo **3**, como já foi mencionado acima, este é pouco solúvel nos quatro sistemas e as conversões diminuíram de factores entre 1.7-3.8. Por sua vez, pode ocorrer a formação de diferentes espécies metálicas na mistura LI/oxidante (como discutido acima para os complexos **2** e **3** sem co-solvente adicional), o que pode explicar as diferenças na solubilidade / concentração das várias espécies ativas no primeiro e segundo ciclos e, assim, explicar as variações nas velocidades das reações.

A Tabela 3.2 compara os resultados obtidos na epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizando **1**/[BMIM]PF₆ com diversos oxidantes.

Tabela 3.2. Desempenho catalítico do [MoO₂(HC(bim)₃)Cl (**1**) na epoxidação do *cis*-cicloocteno com diferentes oxidantes, usando [BMIM]PF₆ como solvente a 55 °C

Oxidante	TOF ^a (mol mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹)	Conversão ^b
TBHP (em decano)	142	91 (89) ^c
TBHP (aq)	18	50
H ₂ O ₂ (aq)	—	38
UHP ^d	16	92 (27)

^a Valor da atividade do catalisador (TOF) calculada após 10 min reacionais.

^b Conversão do cicloocteno ao fim de 24 h.

^c Os valores entre parêntesis são respeitantes à conversão do cicloocteno ao fim de 24 h para o segundo ciclo.

^d 500 µL de líquidos iónicos RTIL.

Quando se utilizou TBHP aquoso ou H₂O₂ aquoso, verificou-se que as reações foram mais lentas do que quando se usou TBHP (em decano), possivelmente devido ao facto da água ser um solvente prótico coordenante e que pode, portanto, interagir com o complexo metálico produzindo menos espécies ativas ou mesmo, espécies inativas. Apesar do teor de água destes dois oxidantes, nenhum produto diol foi detetado, o que sugere que não ocorreu uma significativa degradação do anião PF₆⁻ durante as reações pois, se tal acontecesse, esperar-se-ia que o produto desta degradação, HF, por ser um ácido de Lewis promovesse a abertura do anel epóxido na presença de água³⁰. No caso da água-aduto UHP livre, aumentou-se a quantidade de líquido iónico para permitir a sua completa dissolução. O sistema **1**/[BMIM]PF₆/UHP deu mais de 90% de conversão ao fim de 24 h, resultado semelhante ao observado para o TBHP (em decano), concordante com o anteriormente relatado para a epoxidação do *cis*-cicloocteno usando sistemas como MoO₃/[BMIM]PF₆/UHP e metiltrióxido rênio/[BMIM]PF₆/UHP, durante 18 h a 60 °C (razão molar de catalisador:substrato:oxidante=2.5:100:150)³¹. A reciclagem do sistema

1/[BMIM]PF₆/UHP foi estudada recuperando e reutilizando a mistura LI/catalisador. No final do primeiro ciclo, os componentes orgânicos foram extraídos com *n*-hexano (3 x 1 mL) tendo-se adicionado diclorometano para a precipitação da mistura ureia/UHP e posterior filtração. A mistura LI/catalisador obtida após evaporação do diclorometano a pressão reduzida, foi usada no segundo ciclo, pela adição de quantidades de olefina e de substrato iguais às usadas no primeiro ciclo. Observou-se uma diminuição significativa na velocidade reacional, dando origem a conversões de 27% em 24 h. Isto pode ser devido à desativação parcial do catalisador (água, o subproduto da reação de H₂O₂, pode acumular-se na fase de LI).

A epoxidação de diferentes olefinas foi estudada para o sistema 1/[BMIM]PF₆/TBHP (em decano), a 55 °C (Figura 3.4). Após 24 h de reação, a conversão de olefinas seguiu a ordem:

cis-cicloocteno (91%) > norborneno (55%) > ciclo-hexeno (37%) > estireno ≅ α-pineno (15%)

As reações do norborneno e do ciclo-hexeno originaram o respetivo epóxido como o único produto da reação, semelhante ao observado para o *cis*-cicloocteno. Em contraste, as reações do α-pineno e do estireno originaram uma variada gama de produtos, não se tendo detetado a formação dos respetivos epóxidos, provavelmente porque estes possuem uma alta tensão heterocíclica anelar e uma elevada resistência à abertura do anel na presença de ácidos de Lewis nas espécies de molibdénio. A oxidação do α-pineno deu origem a um aldeído canfolénico com 34% de seletividade e outros produtos não identificados. Este aldeído é um intermediário importante utilizado pela indústria de perfumaria na síntese do santalol, que é o principal componente do óleo de sândalo³²⁻³⁴. Quando o óxido do α-pineno foi utilizado como substrato em vez do α-pineno, a conversão ao fim de 24 h foi de 77%, originando o aldeído canfolénico com 23% de conversão. No caso do estireno, os produtos incluem principalmente benzaldeído com 20% de seletividade (possivelmente formada por um ataque nucleofílico do oxidante no óxido de estireno) e fenilacetaldéido, com 46% de seletividade (possivelmente formado pela isomerização do óxido de estireno). O óxido de estireno, provavelmente, comporta-se como um intermediário da reação. Para comprovar tal possibilidade, utilizou-se o óxido de estireno como substrato em vez do estireno, em condições de reação similares, e obteve-se uma conversão em 24 h de

100%, dando origem a benzaldeído e fenilacetaldéido com 64% e 36% de rendimento, respectivamente (Figura 3.4).

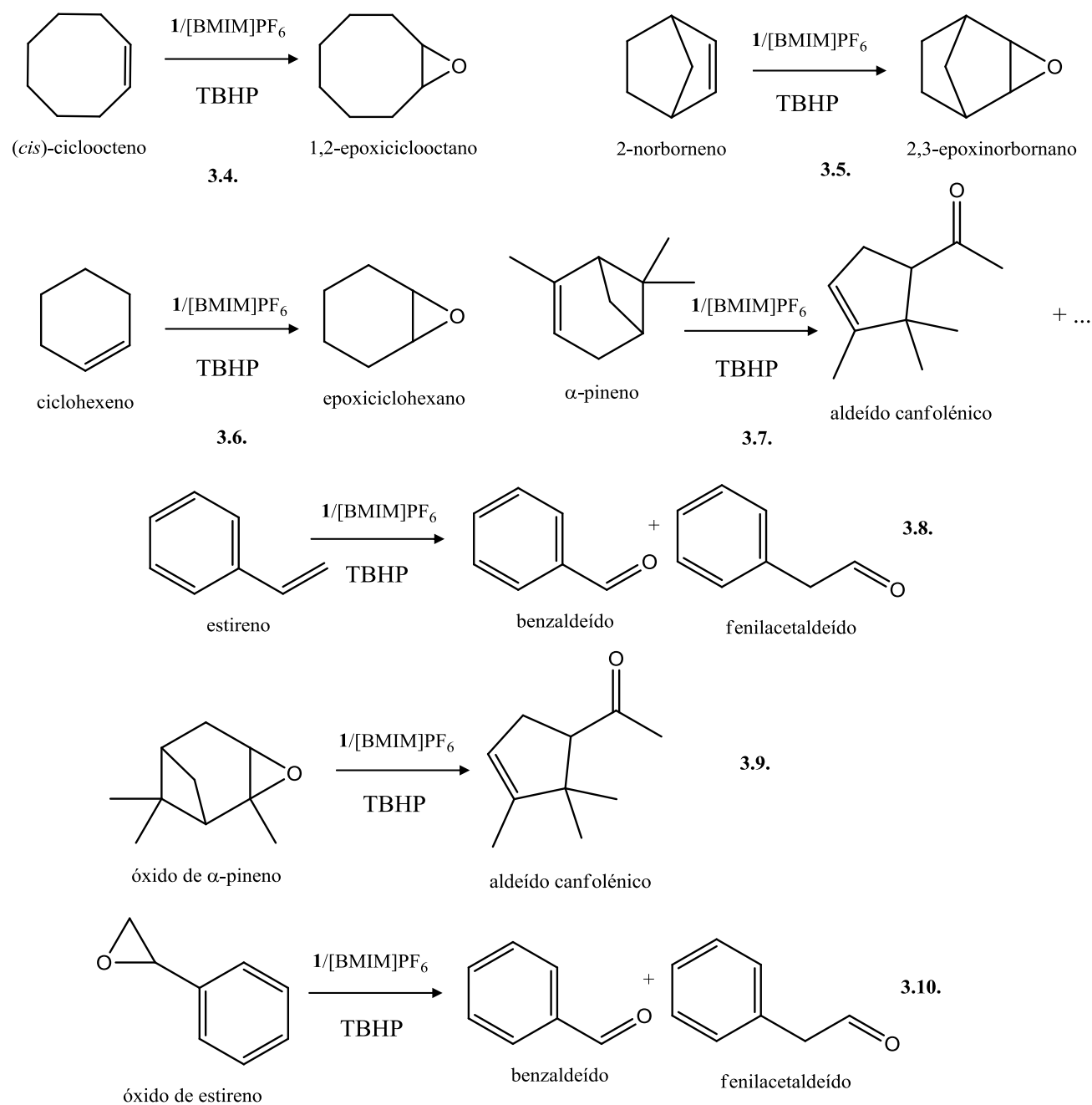


Figura 3.4. Equações químicas que traduzem as reações das diferentes olefinas com TBHP usando o sistema 1/[BMIM]PF₆

3.3. Conclusões

Os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (1), BF_4 (2) e PF_6 (3)) podem ser obtidos com bons rendimentos pelo tratamento do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ ou do $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})_3]\text{Y}$ com o ligando tris(benzimidazolil)metano. De acordo com estudos anteriores de complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}(\text{L})]\text{Y}$, com ligandos tridentados de pirazole, previa-se que estes complexos fossem catalisadores moderadamente ativos na epoxidação de olefinas. Apesar da atividade catalítica estar no meio dos valores observados para os complexos de dioxomolibdénio(VI) com ligandos doadores de azoto, a seletividade para o respetivo epóxido é muito satisfatória com certos substratos, e a combinação certa do complexo ($\text{Y} = \text{Cl}$), do líquido iónico e do oxidante permite uma recuperação muito eficiente do catalisador da mistura, o que faz com que possa ser reutilizado em ciclos reacionais seguintes.

3.4. Parte Experimental

Materiais e métodos

Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto, recorrendo a técnicas de linha de vácuo/azoto com solventes secos. Os reagentes benzimidazole (98%, Sigma-Aldrich), K_2CO_3 (Riedel de Häen), tetrabutilamónio sulfato de hidrogénio (97%, Sigma-Aldrich), e MoO_2Cl_2 (Sigma-Aldrich) foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados tal como recebidos. Os tetrafluoroborato de tálio e hexafluorofosfato de tálio foram preparados a partir Tl_2CO_3 e HBF_4 ou HPF_6 em água e secos a $80\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo.

As microanálises de CHN foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os espetros de FT-IR foram adquiridos num espectrómetro Unicam Mattson Mod 7000, com uma resolução de 2 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr. Os espetros de Raman foram obtidos num espectrómetro Bruker RFS-100/S, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd/YAG com um comprimento de onda de 1064 nm e resolução de 4 cm^{-1} . A potência de excitação e o número de varrimentos foram selecionados conforme a amostra em causa.

Os espectros de ^1H -RMN foram adquiridos usando um espectrômetro Bruker Avance DRX 300 e 500 e os desvios químicos são referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do trimetilsilano (TMS).

Tris(benzimidazolil)metano (HC(bim)₃)

Seguiu-se o procedimento descrito na literatura²⁵, em que uma mistura de benzimidazole (14.18 g, 0.12 mol), K_2CO_3 anidro (82.93 g, 0.60 mol), Bu_4NHSO_4 (2.04 g, 6 mmol) e CHCl_3 (100 mL) esteve em agitação e em refluxo durante 20 h. A mistura castanha escura resultante foi filtrada e o sólido lavado com CH_2Cl_2 quente. A solução orgânica foi evaporada e o produto bruto purificado por cromatografia em coluna (sílica), utilizando CH_2Cl_2 como eluente. Depois de concentrada a solução amarela, foi guardada no frio durante a noite, e o precipitado resultante foi filtrado e lavado com pentano.

Rendimento: 2.5 g, 17.2%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (364.40): C, 72.51; H, 4.43; N, 23.06. *Análise elementar experimental*: C, 72.77; H, 4.92; N, 23.53. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3056 (m), 2943 (m), 1612 (vs), 1589 (s), 1509 (sh), 1493 (s), 1476 (m), 1454 (s), 1282 (s), 1009 (s), 934 (sh), 924 (m), 892 (s), 855 (m), 814 (s), 802 (s), 765 (s), 736 (vs), 637 (m), 608 (m), 477 (s), 462 (m), 444 (s), 423 (vs). *Raman* (cm^{-1}): 3066, 2942, 1614, 1590, 1512 (sh), 1497, 1477, 1454, 1367, 1286, 1011, 895, 858, 814, 805, 774, 222, 199. ^1H -RMN (500.13 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.73 (s, 1H), 8.42 (s, 3H), 7.79 (dd, 3H), 7.40 (dd, 3H), 7.35-7.28 (m, 6H) ppm.

[MoO₂(HC(bim)₃)]Cl (1)

À solução de MoO_2Cl_2 (0.27 g, 1.37 mmol), em THF, foi adicionado o ligando HC(bim)₃ (0.50 g, 1.37 mmol), resultando na formação de um precipitado amarelo pálido. Ao fim de 3 h de agitação, a temperatura ambiente, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido foi lavado três vezes com éter dietílico e seco em vácuo.

Rendimento: 0.66 g, 85%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{MoN}_6\text{O}_2$ (563.25): C, 46.91; H, 2.86; N, 14.92. *Análise elementar experimental*: C, 46.32; H, 2.58; N, 14.65. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3370 (br), 3087 (w), 2970 (w), 2865 (w), 1611 (s), 1593 (sh), 1546 (m), 1510/1503 (s), 1478 (m), 1453 (vs), 1281 (s), 1226 (vs), 1196 (w), 1157 (w), 1061 (m), 1013 (m), 943 (m), 908 (vs), 802 (m), 742 (s), 636 (w), 422 (s), 382 (m), 334 (m).

Raman (cm^{-1}): 3070, 2959, 1612, 1592, 1501, 1481, 1448, 1365, 1281, 1197, 1159, 1016, 941, 904, 867, 804, 772, 385, 214. ^1H -RMN (300.13 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.77 (s, 1H), 8.48 (s, 3H), 7.79 (dd, 3H), 7.44-7.28 (m, 9H) ppm.

[MoO₂Cl(HC(bim)₃)]X (X = BF₄ (2), PF₆ (3))

A uma solução de MoO₂Cl₂ (0.27 g, 1.37 mmol), em THF (15 mL), adicionou-se um equivalente de TIBF₄ ou de TlPF₆, resultando imediatamente na formação de um precipitado branco. Após 15 min de agitação, a solução amarelada foi filtrada para outro Schlenk. Adicionou-se a esta solução o ligando HC(bim)₃ (0.50 g, 1.37 mmol). Observou-se a formação de um precipitado amarelo pálido. O sistema reacional esteve 2 h em agitação, à temperatura ambiente. Posteriormente, o solvente foi evaporado a pressão reduzida, o sólido lavado com éter dietílico (três vezes), e finalmente seco em vácuo.

[MoO₂Cl(HC(bim)₃)]BF₄ (2)

Rendimento: 0.70 g, 83%. *Análise elementar teórica*: C₂₂H₁₆BClF₄MoN₆O₂ (614.60): C, 42.99; H, 2.62; N, 13.67. *Análise elementar experimental*: C, 42.71; H, 3.00; N, 13.34. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3405 (br), 3103 (w), 2974 (w), 2871 (w), 1612 (s), 1593 (sh), 1547 (m), 1510 (s), 1479 (m), 1453 (vs), 1283 (m), 1231 (vs), 1197 (w), 1156 (w), 1083 (sh), 1061 (br), 944 (m), 909 (vs), 803 (s), 743 (vs), 635 (w), 421 (s), 383 (w), 338 (w). *Raman* (cm^{-1}): 3075, 2942, 1613, 1594, 1545, 1504, 1481, 1446, 1368, 1283, 1129, 1016, 945, 910, 868, 805, 773, 378, 211. ^1H -RMN (300.13 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.78 (s, 1H), 8.51 (s, 3H), 7.80 (dd, 3H), 7.44-7.29 (m, 9H) ppm.

[MoO₂Cl(HC(bim)₃)]PF₆ (3)

Rendimento: 0.80 g, 87%. *Análise elementar teórica*: C₂₂H₁₆ClF₆MoN₆O₂P (672.76): C, 39.28; H, 2.40; N, 12.49. *Análise elementar experimental*: C, 39.75; H, 2.49; N, 12.47. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3375 (br), 3105 (w), 2976 (w), 2842 (sh), 1613 (vs), 1593 (sh), 1549 (s), 1509 (s), 1479 (m), 1452 (vs), 1287 (vs), 1231 (vs), 1198 (w), 1135 (s), 1097 (w), 1065 (w), 1014 (m), 942 (sh), 913 (s), 841 (s), 803 (w), 743 (vs), 634 (m), 557 (m), 498 (m), 422 (s), 388 (sh), 341 (w). *Raman* (cm^{-1}): 3074, 2937, 1614, 1594, 1553, 1503,

1481, 1448, 1366, 1346, 1283, 1131, 1015, 954, 911, 871, 804, 772, 387, 214. $^1\text{H-RMN}$ (300.13 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.78$ (s, 1H), 8.51 (s, 3H), 7.80 (dd, 3H), 7.44-7.29 (m, 9H) ppm.

Reações de oxidação catalíticas

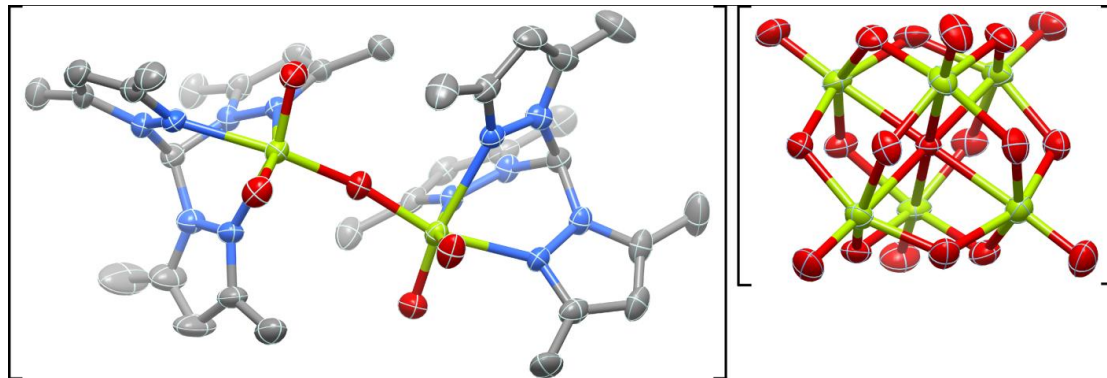
As oxidações catalíticas em fase líquida foram realizadas a 55 °C ao ar (pressão atmosférica) num reator equipado com um agitador magnético (800 rpm) e imerso num banho de óleo termostizado. Tipicamente, a proporção molar usada foi 1:100:150 para complexo:substrato:oxidante, respetivamente. Foram testados diferentes oxidantes, nomeadamente: TBHP (5.5 M em decano), solução aquosa de TBHP (70%), solução aquosa de H_2O_2 (30%) e aduto de peróxido de ureia-hidrogénio (UHP). A influência da adição de co-solventes também foi estudada (0.1 mL) com o 1,2-dicloroetano (DCE) ou um dos líquidos iónicos [BMIM] BF_4 , [BMPy] BF_4 , [BMIM] PF_6 e [BMPy] PF_6 . Todos os líquidos iónicos antes de serem utilizados foram secos sob vácuo, a 80 °C. As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas usando um cromatógrafo gasoso (Varian 3900), equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm ou CPWAX52CB, 30 m x 0.53 mm) e um detector de ionização de chama. Os produtos foram identificados por GC – MS (HP 5890 Series II GC e HP 5970 Series Mass Selective Detector) usando He como gás arrastador.

3.5. Referências

1. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Gonçalves, I. S.; Romão, C. C.; Lopes, A. D.; *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15 43.
2. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Herrmann, W. A.; *Dalton Trans.* **2005**, 2483.
3. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455.
4. Jeyakumar, K.; Chand, D. K.; *J. Chem. Sci.* **2009**, 121, 11.
5. Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Herrmann, W. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 3.
6. Monteiro, B.; Balula, S. S.; Gago, S.; Grosso, C.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Lourenço, J. P.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 297, 110.
7. Wang, G.; Chen, G.; Luck, R. L.; Wang, Z.; Mu, Z.; Evans, D. G.; Duan, X.; *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3223.
8. Feng, L.; Urnezius, E.; Luck, R. L.; *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1564.
9. Jimtaisong, A.; Luck, R. L.; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10391.
10. Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Romão, C. C.; Santos, A. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 147.
11. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romão, C. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 25.
12. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370.
13. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *New J. Chem.* **2008**, 28, 308.
14. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J.; *Dalton Trans.* **2006**, 1383.
15. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Pedro, F. M.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 11.
16. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A.A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 79.
17. Monteiro, B.; Gago, S.; Neves, P.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Pereira, C. C. L.; Silva, C. M.; Pillinger, M.; *Catalysis Lett.* **2009**, 129, 350.
18. Backes-Dahmann, G.; Herrmann, W.; Wieghardt, K.; Weiss, J.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 485.
19. Santos, A. M.; Kühn, F. E.; Bruus-Jensen, K.; Lucas, I.; Romão, C. C.; Herdtweck, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332.
20. Petrovski, Z.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Dias, A. S.; Rodrigues, S. S.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 249, 166.
21. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 5.
22. Dhawan, I. K.; Bruck, M. A.; Schilling, B.; Grittini, C.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.* **1994**, 34, 3801.

23. Bruno, S. M.; Balula, S. S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Sousa, C.; Klinowski, J.; Freire, C.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 270, 185.
24. Neves, P.; Gago, S.; Pereira, C. C. L.; Figueiredo, S.; Lemos, A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Catalysis Lett.* **2009**, 132, 94.
25. Julia, S.; Mazo, J. M. del; Avila, L.; Elguero, J.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, 16, 299.
26. Butcher, R. J.; Gunz, H. P.; Maclagan, R. G. A. R.; Powell, H. K. J.; Wilkins, C. J.; Hian, Y. S.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1223.
27. Backes, G.; Enemark, J.H.; Loehr, T.M.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1839.
28. Pereira, C. C. L.; Balula, S. S.; Almeida Paz, F. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8508.
29. Song, C. E.; Oh, C. R.; Roh, E. J.; Choo, D. J.; *Chem. Commun.* **2000**, 1743.
30. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47.
31. Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F.; *Catal. Commun.* **2007**, 8, 987.
32. Kunkeler, P. J.; Van der Waal, J. C.; Bremmer, J.; Zuurdeeg, B. J.; Downing, R. S.; Van Bekkum, H.; *Catalysis Lett.* **1998**, 53, 135.
33. Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Rodríguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; Rocha, J.; García-Mera, X.; *New J. Chem.* **2001**, 25, 959.
34. Vicevic, M.; Jachuck, R.J.J.; Scott, K.; Clark, J.H.; Wilson, K.; *Green Chem.* **2004**, 6, 533.2

Capítulo 4. Complexos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ [$\text{L} = \text{TPM}$ e $\text{T}(3,5\text{-diMe})\text{PM}$] [TPM = tris(pirazolil)metano e $\text{T}(3,5\text{-diMe})\text{PM} = \text{tris}(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil})\text{metano}$] **COMO precursores na epoxidação de olefinas**



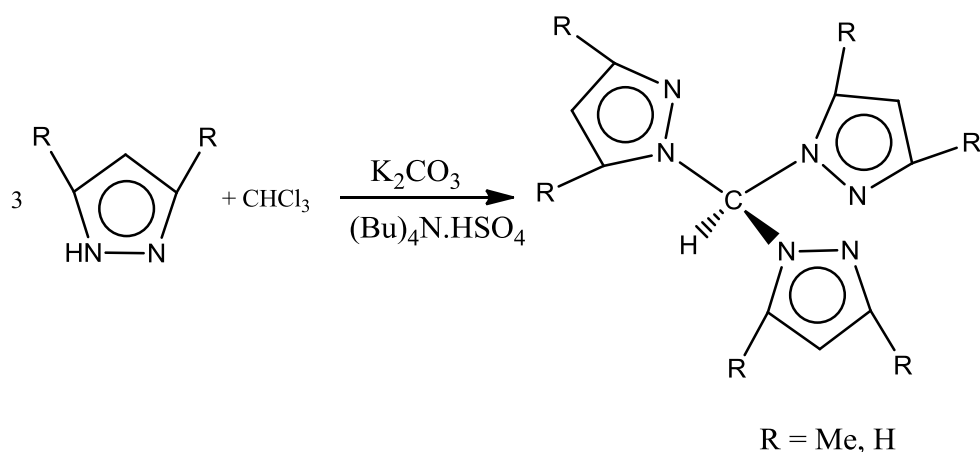
Capítulo 4. Complexos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ [L = TPM e T(3,5-diMe)PM] [TPM = tris(pirazolil)metano e T(3,5-diMe)PM = tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano] como precursores na epoxidação de olefinas.....139

4.1. Introdução.....	141
4.2. Resultados e Discussão	144
Preparação do catalisador.....	144
Descrição da estrutura cristalina de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (3).....	148
Epoxidação catalítica do <i>cis</i> -cicloocteno.....	151
4.3. Conclusões.....	161
4.4. Parte Experimental	162
Materiais e métodos	162
Tris(1-pirazolil)metano ($\text{HC}(\text{pz})_3$).....	163
Procedimento geral para as preparações de $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ (L = $(\text{pz})_3$ ou $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$).....	163
Síntese de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (3)	164
Síntese de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (4)	164
DRX de monocristal de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 3(\text{CH}_3\text{CN})$	165
Epoxidação catalítica de olefinas	167
4.5. Referências	168

4.1. Introdução

O tris(1-pirazolil)metano (TPM), $HC(pz)_3$, é um ligando de azoto tridentado neutro, isoeletrónico, estável e flexível, tal com o ião tris(pirazolil)borato, e é uma mais-valia na química de coordenação^{1,2}.

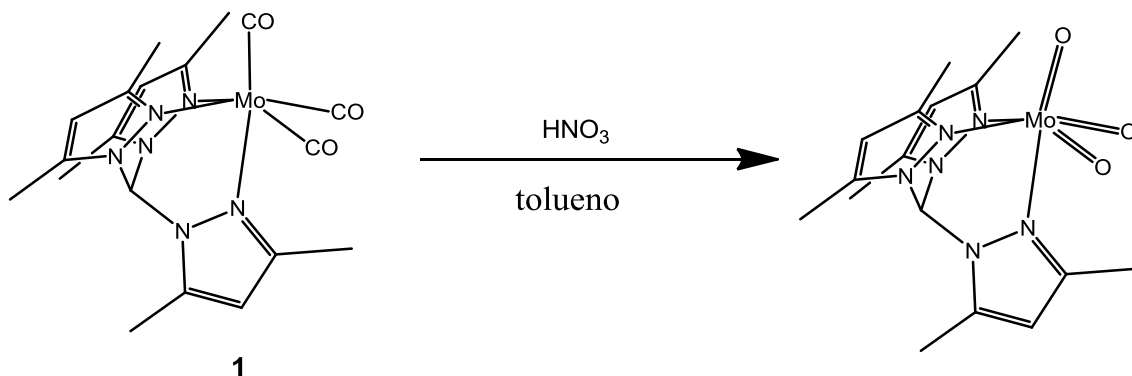
Os primeiros complexos metálicos com ligandos TPM foram referidos, pela primeira vez, em 1970, por Trofimenko e seus colaboradores³. Neste artigo, marco na química de coordenação de poli(1-pirazolil)alcanos, descreveu-se a reação do TPM com $BrMn(CO)_5$ originando o catião $[Mn(CO)_3(HC(pz)_3)]^+$, e a reação do mesmo ligando com $M(CO)_6$ originando compostos pouco solúveis do tipo $M(CO)_3(HC(pz)_3)$ ($M = Cr, Mo$ ou W). A reação do tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano (TP(3,5-Me)PM), $HC(3,5-Me_2pz)_3$, com $Mo(CO)_6$, origina $Mo(CO)_3(HC(3,5-Me_2pz)_3)$ e também se encontra descrita³. A síntese dos ligandos encontra-se representada na Equação 4.1.



Equação 4.1. Síntese dos ligandos $HC(3,5-Me_2pz)_3$ e $HC(pz)_3$

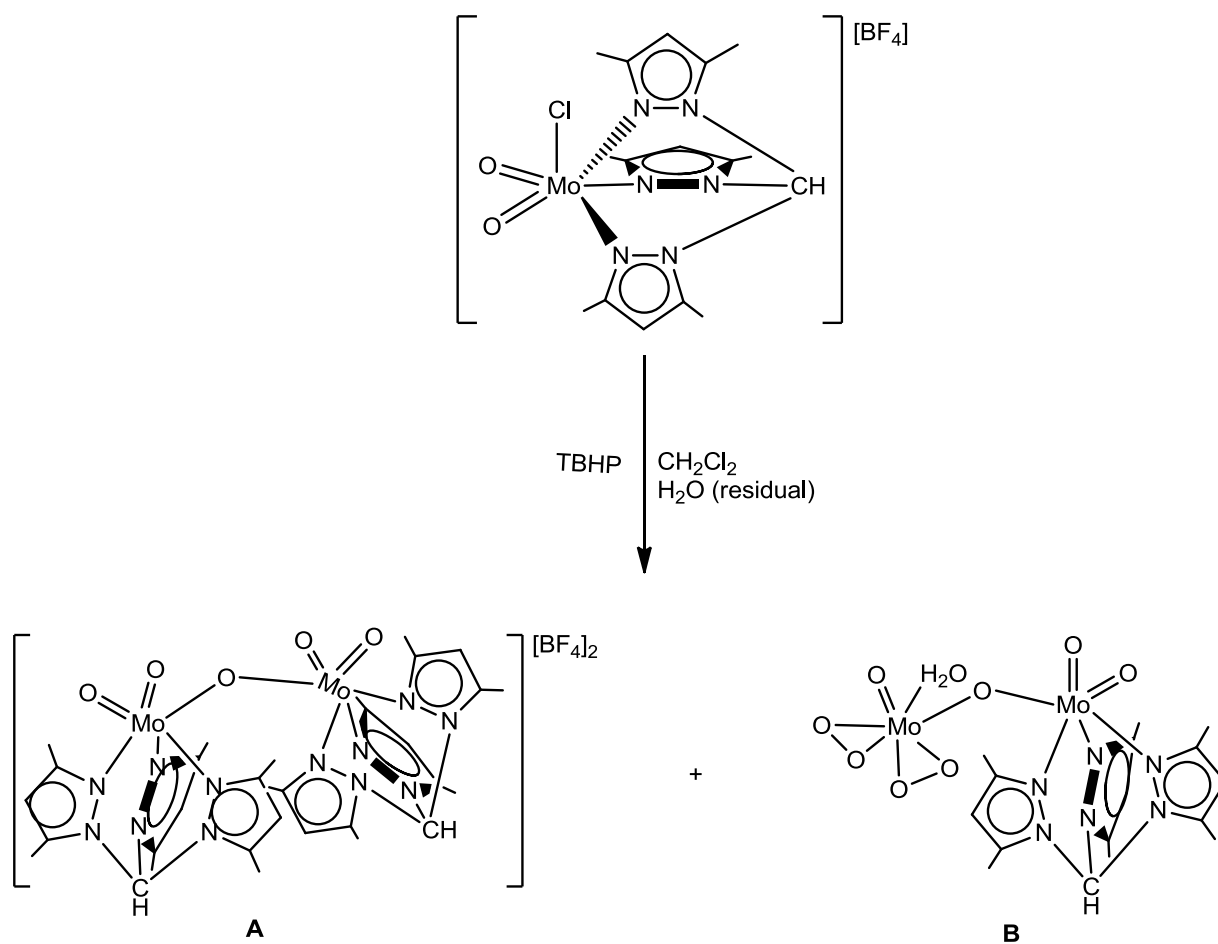
Nos últimos anos, a melhoria e aperfeiçoamento dos procedimentos sintéticos baseados em reações de transferência de fase⁴⁻⁶ levaram à preparação de diversos complexos tricarbonilos dos grupos 6 (Mo) e 7 (Mn, Tc, Re) com ligandos TPM^{5,7-17}. Estes complexos, do tipo $M(CO)_3(TPM)$, são muito interessantes como materiais de partida ($M = Mo, Mn$)^{3,7-9,12}, como candidatos fotoativos para a libertação de monóxido de carbono molecular, um potencial agente terapêutico ($M = Mn$)¹³⁻¹⁵, e como radiofármacos de diagnóstico (^{99m}Tc) ou terapêuticos ($^{186/188}Re$) com aplicações na medicina nuclear^{16,17}.

Os complexos $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TPM})$ são compostos de partida úteis para a preparação de outros complexos com estados de oxidação superiores, incluindo complexos de molibdênio(VI). Por exemplo, a oxidação completa de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ com ácido nítrico origina $(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\text{MoO}_3$ ⁷ (Equação 4.2), e a reação do $\text{Li}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tpms})]$ (tpms = tris(1-pirazolil)metanossulfonato) com AgBF_4 , ao ar, origina o complexo dinuclear $[\{\text{MoO}_2(\text{tpms})\}_2(\mu_2\text{-O})]$ ⁹.



Equação 4.2. Síntese do $(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\text{MoO}_3$

Os oxocomplexos de molibdênio(VI), como os exemplificados, são catalisadores de oxidação potencialmente interessantes. Kühn, Romão e colaboradores mostraram que complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}(\text{L})]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e $\text{L} = \text{TPM}$ e/ou $\text{T}(3,5\text{-diMe})\text{PM}$] são catalisadores muito ativos e seletivos na epoxidação de olefinas com TBHP como oxidante¹⁸. Recentemente foi feito um estudo mais aprofundado do desempenho do $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)]\text{BF}_4$ na epoxidação catalítica de olefinas¹⁹ e revelou que a presença de quantidades de água residuais no sistema reacional pode levar à formação das espécies dinucleares cataliticamente ativas de fórmula $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (A) e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu_2\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)]$ (B) (Equação 4.3).



Equação 4.3. Equação química que representa a síntese de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (A) e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu_2\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)]$ (B)

Durante a última década, tem-se verificado um aumento na utilização de variados complexos carbonílicos de molibdênio como precursores de catalisadores na epoxidação de olefinas²⁰⁻³⁶. A descarbonilação oxidativa completa ocorre *in situ* por reação com o oxidante (geralmente TBHP), resultando na formação de oxocomplexos de molibdênio(VI). Estes complexos podem surgir nas seguintes formas: espécies mononucleares, como CpMoO_2Cl a partir de $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ²⁰, espécies dinucleares, como $[\{\text{MoO}_2(\text{DAB})\}_2(\mu_2\text{-O})_2]$ a partir de $\text{Mo}(\eta^3\text{-alil})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{DAB})$ (DAB = diazabutadieno)³⁴, espécies tetranucleares como $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{pypz})_4]$ a partir de *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pypz})$ ($\text{pypz} = 2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}$)³⁵, espécies octanucleares como $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}^t\text{BuBipy})_4]$ a partir de *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}^t\text{BuBipy})$ ($\text{di-}^t\text{BuBipy} = 4,4'\text{-di-tert-butil-2,2'-bipiridina}$)³⁶, e espécies poliméricas como $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ a partir de *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})$ ($\text{bipy} = 2,2'\text{-bipiridina}$)³⁶.

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na epoxidação de diversas

olefinas com os complexos $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ [$\text{L} = \text{TPM}$ e $\text{T}(3,5\text{-diMe})\text{PM}$] como precursores catalíticos, com TBHP como agente oxidante e utilizando diferentes co-solventes. As várias tentativas realizadas tiveram como objetivo a identificação das espécies ativas e a compreensão das diferenças nos desempenhos catalíticos dos compostos preparados *in situ* durante a reação catalítica e dos compostos preparados antes da reação catalítica, a partir do composto precursor.

4.2. Resultados e Discussão

Preparação do catalisador

Os complexos tricarbônicos de molibdênio $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) e $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) (Figura 4.1) foram isolados com rendimentos satisfatórios de 70%, a partir da reação, no micro-ondas, de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com um equivalente do respectivo ligando. Comparando com o método de síntese convencional, que envolve a mistura reacional ter de estar em refluxo^{3,7}, o método por microondas permite isolar os compostos pretendidos com rendimentos comparáveis mas em tempos de reação significativamente mais curtos (3 h vs 8 h).

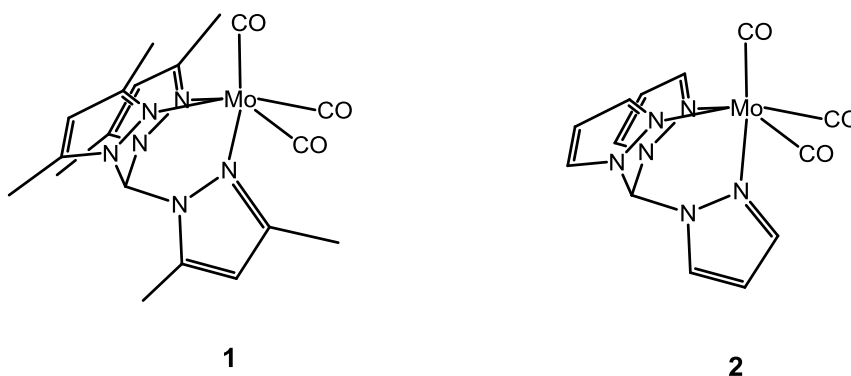
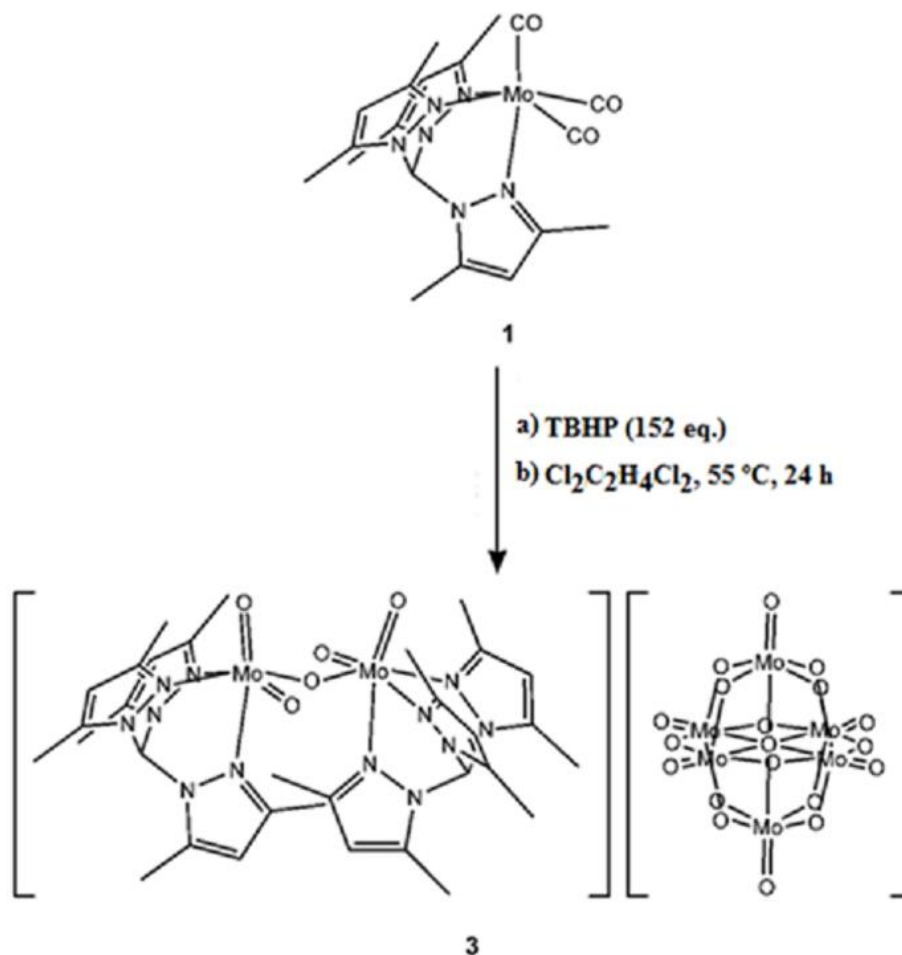


Figura 4.1. Estrutura dos complexos $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) e $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**)

Analisando os espectros FT-IR, os compostos **1** e **2** apresentam bandas fortes a 1903 e 1766 cm^{-1} respeitantes às frequências de vibração dos carbonilos [$\nu(\text{CO})$], o que é concordante com dados previamente divulgados na literatura³.

Com o intuito de obter um maior conhecimento acerca das espécies ativas envolvidas na epoxidação catalítica de olefinas com os complexos **1** e **2** foram

realizadas, em separado, duas reações. As reações de **1** e **2** decorreram em DCE seco com um excesso do oxidante TBHP (152 equivalentes, 5-6 M em decano), durante 24 h a 55 °C (Equação 4.4). Os sólidos bege **3** {a partir de $Mo(CO)_3(HC(3,5-Me_2pz)_3)$ (**1**)} (Equação 4.4) e amarelo pálido **4** {a partir de $Mo(CO)_3(HC(pz)_3)$ (**2**)} foram isolados por filtração e caracterizados por técnicas como análise elementar, DRX, SEM, FT-IR, FT-IR Raman e espectroscopia 1H -RMN.



Equação 4.4. Equação química que traduz a síntese de $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}]$ (**3**)

Por SEM, verificou-se que **3** e **4** consistem em agregados irregulares semelhantes a placas com tamanhos entre 0.2-10 μm (Figura 4.2). A recristalização de **3** a partir de acetonitrilo/éter dietílico deu origem a monocristais adequados para difração de raios-X (DRX). A análise obtida por DRX permitiu a identificação da estrutura como sendo (μ_2-oxo) bis[dioxomolibdênio(VI)] hexamolibdato de composição $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}]$ (**3**) (Equação 4.4).

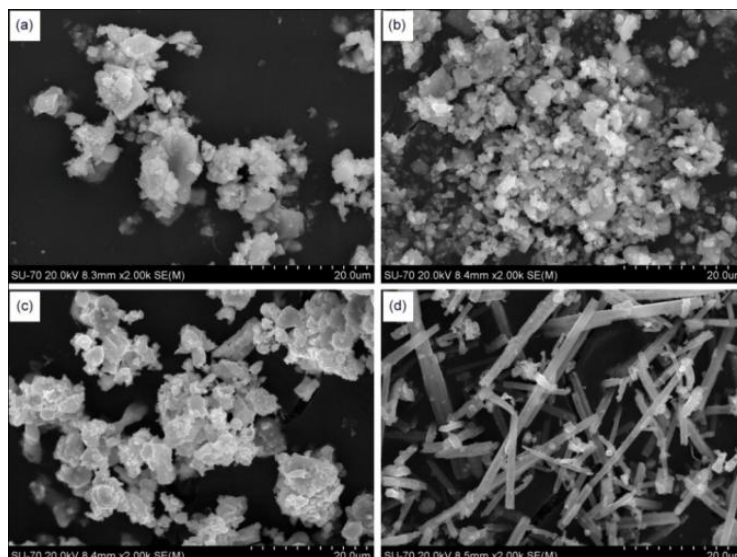


Figura 4.2. Imagens SEM de (a) $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**), (b) sólido recuperado **1***, (c) **4**, e (d) sólido recuperado **2***

Os espectros de FT-IR de **3** e **4** (Figura 4.3) mostram a ausência das bandas correspondentes a $\nu(\text{CO})$, o que mostra que a descarboxilação oxidativa foi completa. Para $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**), as bandas muito fortes a 797 e 953 cm^{-1} são atribuídas a $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ e $\nu(\text{Mo=O})$, respectivamente, do anião hexamolibdato³⁷. De acordo com estudos prévios para o sal $(\mu_2\text{-oxo})\text{bis}[\text{dioxomolibdênio(VI)}]$ tetrafluoroborato $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}](\text{BF}_4)_2$ ¹⁹, este apresenta uma banda forte a 917 cm^{-1} e um ombro a cerca de 945 cm^{-1} atribuídos às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas, respectivamente, para o fragmento *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$, e uma banda muito forte a 772 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional de alongamento assimétrico, $\nu(\text{Mo-O-Mo})_{\text{assim}}$, associado à ponte MoO_2 . De um modo geral, essas vibrações de alongamento Mo-O estão de acordo com os valores obtidos por Pedrosa *et al.* para vários $(\mu_2\text{-oxo})\text{bis}[\text{dioxomolibdênio(VI)}]$ hexamolibdatos de composição $[\text{Mo}_2\text{O}_5\text{L}_6][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dibutilsulfóxido, óxido tributilfosfano, óxido trifenilfosfano, hexametilsforamida)³⁸. As bandas intensas entre 1200 e 1600 cm^{-1} presentes no espectro do composto **3** são atribuídas aos modos vibracionais do ligando tridentado tris(3,5-dimetilpirazolil)metano (a vibração de alongamento característica do anel pirazolil aparece a 1563 cm^{-1}).

O espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **3** em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ exibe apenas um conjunto de sinais para o ligando orgânico, o que sugere a presença de um eixo de simetria C_2 , em que

cada ligando TPM se encontra coordenado ao átomo de Mo através dos três grupos de pirazolilo equivalentes.

Os resultados obtidos pela caracterização do composto **4** são semelhantes aos do $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**3**). Observam-se, no espectro de FT-IR, as diversas bandas devidas ao TPM e aos modos de vibração Mo-O entre $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, respetivamente. O espectro de ^1H -RMN contém também apenas um conjunto de sinais para o TPM. No entanto, a estrutura do complexo **4** ainda não está totalmente elucidada e não se conseguiu confirmar como sendo um $(\mu_2\text{-oxo})\text{bis}[\text{dioxomolibdénio(VI)}]$ hexamolibdato semelhante ao complexo **3**.

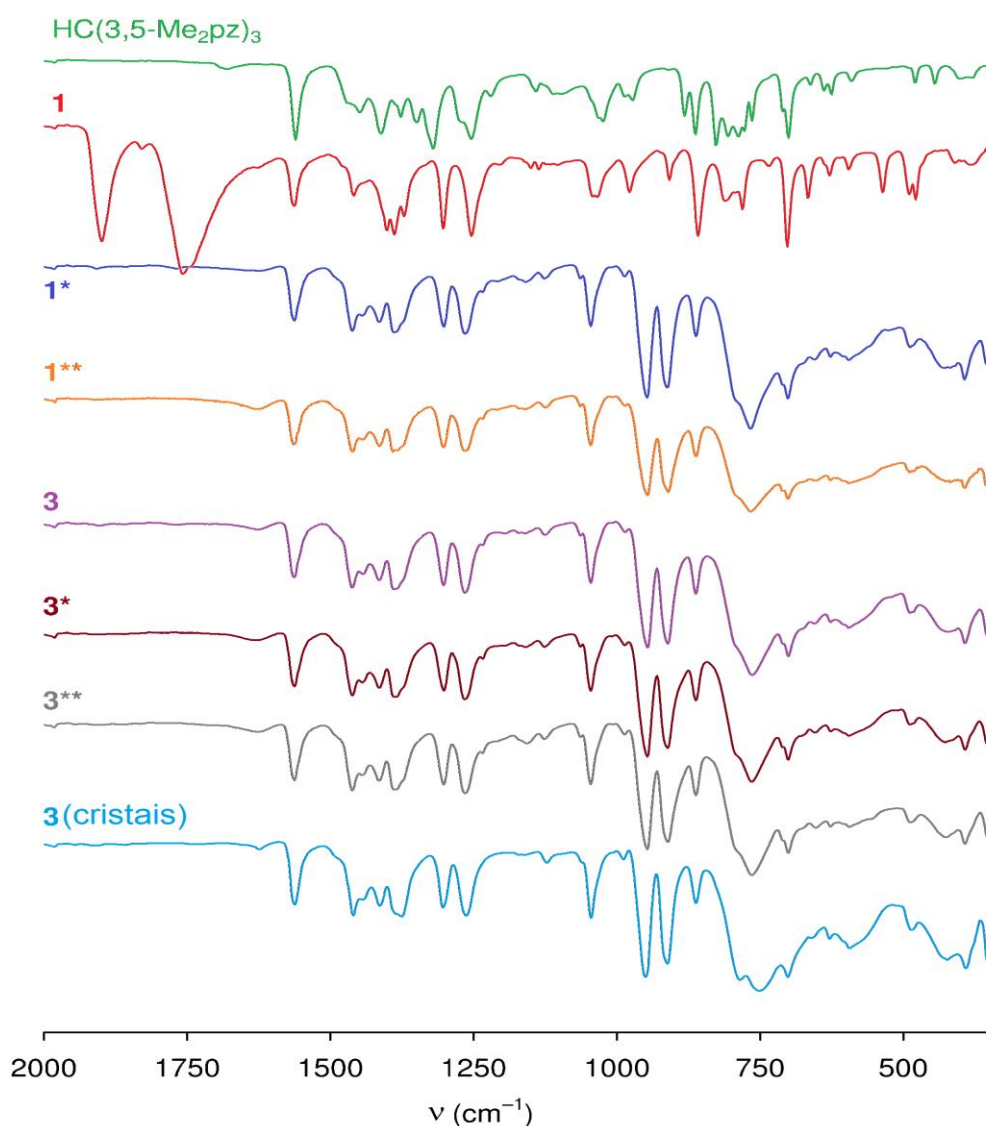


Figura 4.3. Espectros FT-IR ATR de $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**), $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**), e sólidos recuperados após um (**N***) ou dois (**N****) ciclos catalíticos de 24 h a $55\text{ }^\circ\text{C}$ (**N=1,3**)

Descrição da estrutura cristalina de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (3)

O complexo $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (3) cristaliza segundo um grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, com um dicatión bimetálico, um dianião hexametálico e três moléculas de solvente de cristalização que formam a unidade assimétrica ($3\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, Figura 4.4, Tabela 4.1).

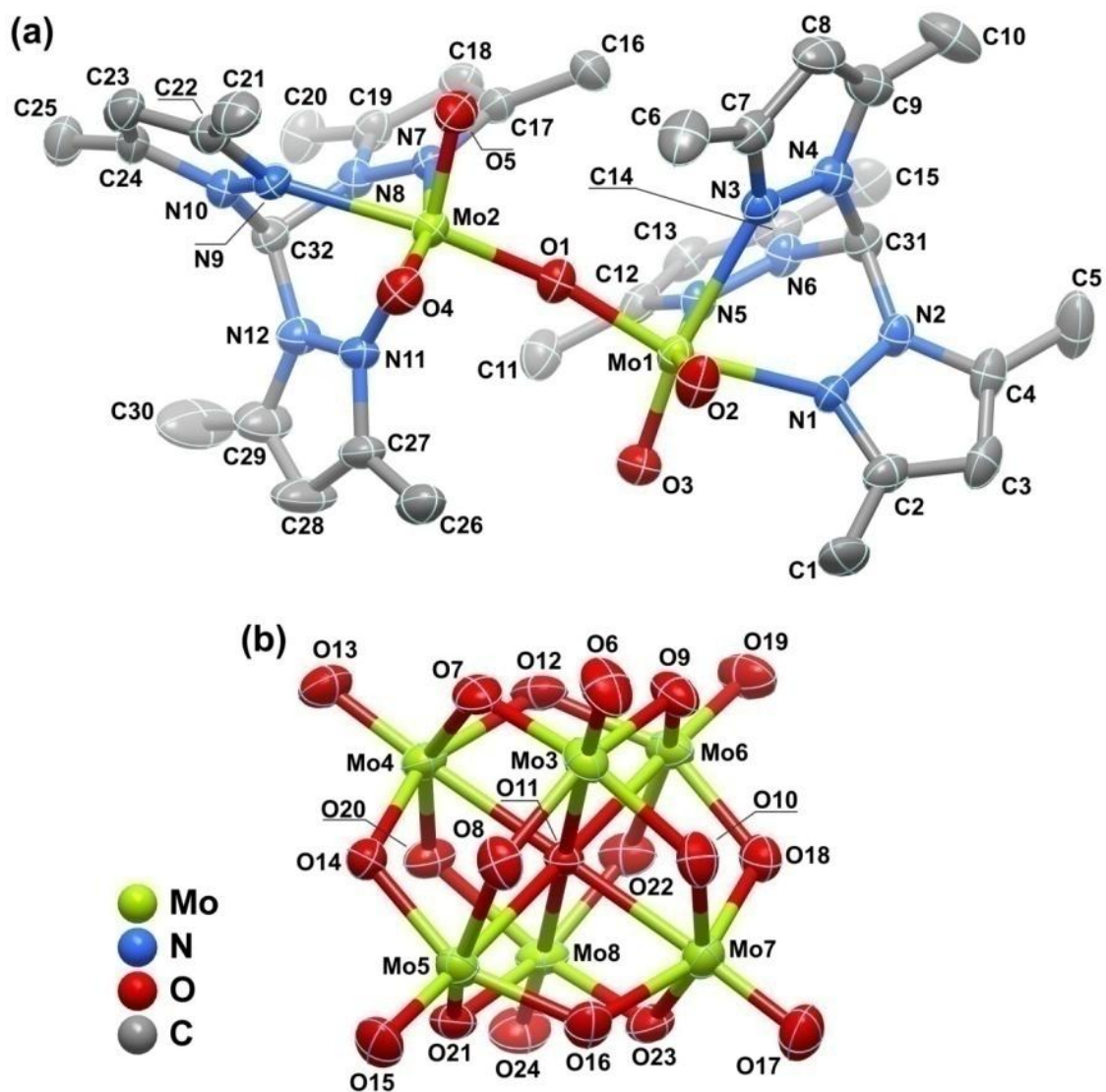


Figura 4.4. Representação esquemática das entidades iónicas que constituem a unidade assimétrica de $3\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$. Os elipsóides térmicos surgem desenhados com um grau de 50% de probabilidade e omitiram-se os átomos de hidrogénio ligados ao carbono, por questão de simplificação, ver Tabela 4.1.

O dianião $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ é o polioxometalato Lindqvist tipicamente encontrado numa grande variedade de compostos³⁹⁻⁴¹ e, conseqüentemente, as suas características cristalográficas não serão aqui discutidas. A Tabela 4.1 resume os parâmetros geométricos mais relevantes para este anião.

Tabela 4.1. Comprimentos das ligações selecionadas (Å) e ângulos (°) para os ambientes de coordenação dos molibdênios presentes em $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)] [Mo_6O_{19}] \cdot 3CH_3CN$ ($3 \cdot 3CH_3CN$)

Para $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)]^{2+}$	
Mo1-O1	1.891(3)
Mo1-O2	1.686(3)
Mo1-O3	1.687(3)
Mo1-N1	2.203(3)
Mo1-N3	2.328(3)
Mo1-N5	2.306(3)
Mo2-O1	1.886(3)
Mo2-O4	1.691(3)
Mo2-O5	1.689(3)
Mo2-N7	2.346(3)
Mo2-N9	2.230(3)
Mo2-N11	2.303(3)
O-Mo-O	102.92(13) – 104.53(15)
N-Mo-N	74.11(11) – 76.93(11)
O-Mo-N (<i>cis</i>)	84.91(11) – 91.78(12)
O-Mo-N (<i>trans</i>)	157.15(12) – 163.95(12)
Para o Lindqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$	
Mo-(μ_6 -O)	2.309(2) – 2.326(2)
Mo-(μ_2 -O)	1.853(3) – 1.999(3)
Mo=O _t	1.674(3) – 1.680(3)
(μ_2 -O)-Mo-(μ_6 -O)	75.08(10) – 78.20(10)
(μ_2 -O)-Mo-(μ_2 -O) (<i>cis</i>)	81.91(12) – 92.08(13)
(μ_2 -O)-Mo-(μ_2 -O) (<i>trans</i>)	152.41(12) – 153.49(12)
O _t =Mo-(μ_2 -O)	101.49(14) – 105.12(15)
O _t =Mo-(μ_6 -O)	176.41(13) – 177.95(13)

O dicatão $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)]^{2+}$, também já foi descrito anteriormente¹⁹ e constitui outro exemplo de complexos com fórmula geral $[Mo_2O_4(\mu_2-O)(L)_2]^{n+}$ ($n = 0, 2$), em que L é um tris(pirazolil)metano/hidrobórato^{9,19,42} ou um triazaciclonanano⁴³⁻⁴⁵. Este catião compreende dois centros de Mo^{6+} cristalograficamente independentes ligados em ponte por um grupo μ_2 -oxo do ligando, com um ângulo de torção Mo-O-Mo de $164.90(16)^\circ$ e distância intermetálica Mo...Mo de $3.7442(7)$ Å. Estes valores são

mais pequenos comparativamente com outras medidas semelhantes para outros compostos acima mencionados (valores encontrados em intervalos de *ca.* 167-180° e em *ca.* 3.75-3.80 Å, respetivamente)^{9,19,42-45}. Além da coordenação ao ligando μ_2 -oxo em ponte, cada centro metálico encontra-se ainda coordenado a dois grupos oxo terminais (em posição *cis*) e tricoordenado ao ligando tris(3,5-dimetilpirazolil)metano. Para $\{\text{MoN}_3\text{O}_3\}$, a gama de distâncias Mo-O e Mo-N encontram-se entre 1.686(3) - 1.891(3) Å e 2.203(3) - 2.346(3) Å, respetivamente. Os centros metálicos têm ambientes de coordenação octaédricos distorcidos, com os ângulos octaédricos *cis/trans* a variar na gama 74.71(11) - 104.53(15)° e 157.15(12) - 163.95(12)°, respetivamente (Tabela 4.1).

O empacotamento cristalino é regulado pela necessidade simultânea de se ter de preencher o espaço disponível e de se diminuir as distâncias interiónicas (Figura 4.5). Isto ocorre com a formação concomitante de interações supramoleculares, em particular C-H \cdots π (não mostradas). O empacotamento cristalino envolve ligações de hidrogénio C-H \cdots N e C-H \cdots O.

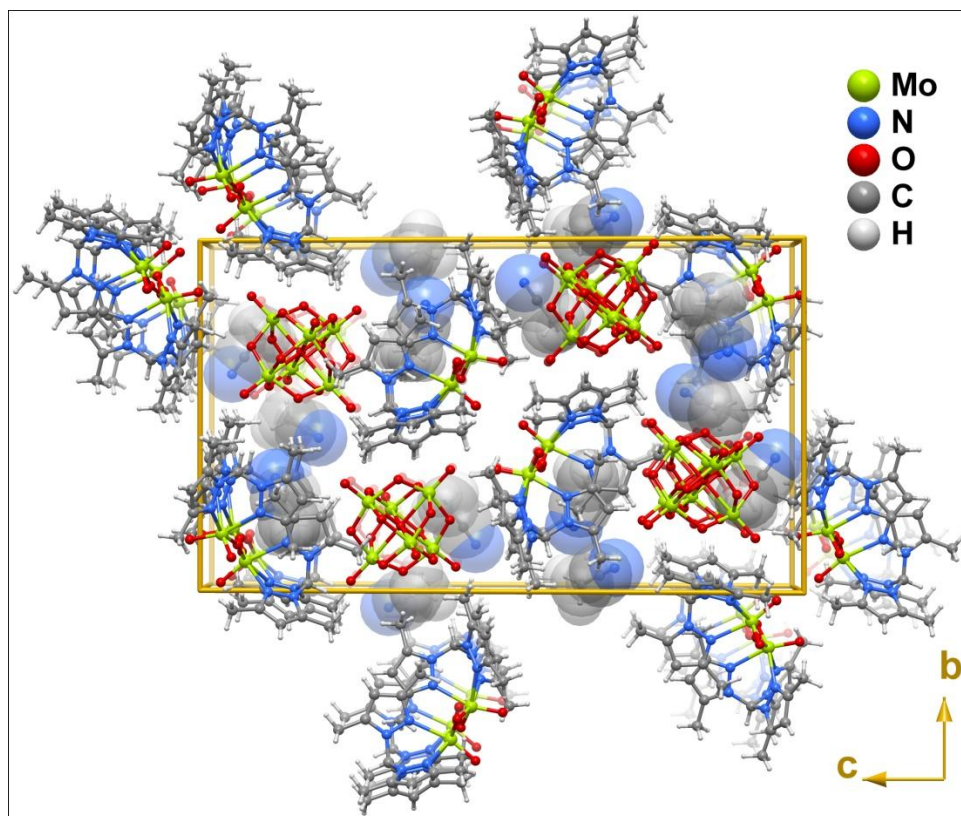


Figura 4.5. Representação do empacotamento cristalino de $3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ visto numa perspetiva ao longo da direção [100] da célula unitária. As moléculas de acetonitrilo estão representadas para preenchimento do espaço. Para simplificar, omitiram-se as interações supramoleculares entre unidades moleculares adjacentes

A maior parte destas interações fracas localizam-se dentro do catião $[MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)_2(\mu_2-O)]^{2+}$ (ou seja, são de natureza intramolecular), que coordena o ligando orgânico aos grupos oxo vizinhos (Tabela 4.2). Pensa-se que estas interações intramoleculares possam ser a razão estrutural para os valores mais pequenos obtidos para os ângulos Mo-O-Mo e para as distâncias intermetálicas Mo...Mo comparativamente com valores obtidos para catiões semelhantes previamente descritos na literatura¹⁹.

Tabela 4.2. Geometria das ligações de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em °) para $[MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}] \cdot 3CH_3CN$ (**3**·**3**CH₃CN).

D-H...A	$d_{D...A}$	$\angle(DHA)$
C1-H1A...O3 [†]	3.343(5)	136
C6-H6A...O2 [†]	3.352(6)	140
C6-H6C...O5 [†]	3.320(6)	132
C16-H16A...O1 [†]	3.337(5)	132
C21-H21C...O4 [†]	3.286(5)	135
C26-H26A...O4 [†]	3.232(5)	141
C26-H26C...O3 [†]	3.185(5)	134
C3-H3...O7 ⁱ	3.138(5)	137
C6-H6B...O12 ⁱⁱ	3.488(6)	157
C10-H10B...N15	3.421(8)	164
C13-H13...O21 ⁱⁱⁱ	3.194(5)	166
C28-H28...O20 ^{iv}	3.211(6)	157
C30-H30C...O24 ^{iv}	3.513(7)	157
C34-H34C...O23 ⁱⁱⁱ	3.432(7)	167
C36-H36C...O10 ^v	3.297(7)	138
C38-H38B...O2 ⁱⁱ	3.390(7)	140

^a Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

(i) -x, -y-1, -z; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; (iv) x, y+1, z; (v) x+1, y, z.

[†] Ligações de hidrogénio fracas intramoleculares (catião)

Epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno

Os compostos **1-4** foram estudados como (pré)catalisadores na epoxidação de olefinas em fase líquida usando o *cis*-cicloocteno (Cy) como substrato modelo, hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) como agente oxidante, e dicloroetano (DCE) como co-solvente, a 55 °C (Tabela 4.3).

Procedeu-se a um teste “branco”, com quantidades equivalentes do ligando neutro TPM (solúvel), que deu origem a uma conversão inferior a 2%, em condições reacionais semelhantes, o que sugere que as espécies ativas contêm molibdénio.

A partir da reação do Cy com TBHP, na presença de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**), obteve-se uma conversão em epóxido de 96%, ao fim de 6 h de reação, a 55 °C (Tabela 4.3, Figura 4.6).

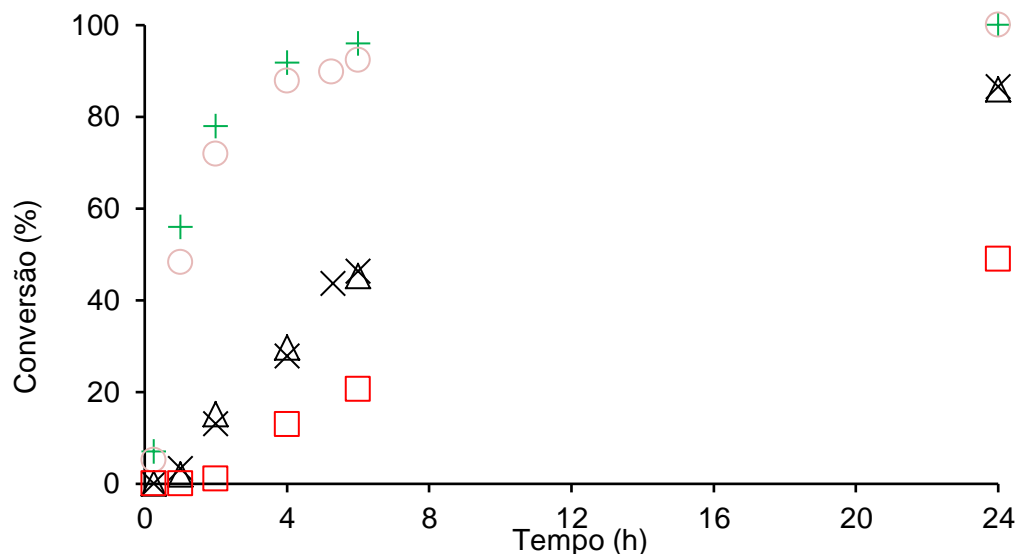


Figura 4.6. Curvas cinéticas para a reação do *cis*-cicloocteno com TBHP na presença de **1** (+ ciclo 1, ○ ciclo 2) ou **3** (× ciclo 1, Δ ciclo 2) a 55 °C sob condições reacionais típicas (proporção molar inicial de Mo: Cy:TBHP: 1:100:152). Curva obtida a 55 °C usando um quarto da quantidade de **3** (□)

No final da reação de **1**, recuperou-se um sólido bege (**1***) cujo espectro FT-IR ATR coincide com o espectro do composto $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**) (Figura 4.3). A conversão de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) em **3** envolve uma descarboxilação oxidativa e, em certa medida, a dissociação do ligando tridentado do centro metálico. A reação do Cy na presença de **1*** (usando a mesma razão molar de Mo: Cy:TBHP) levou a resultados catalíticos semelhantes aos obtidos com **1** (Tabela 4.3, Figura 4.6). Não foi observado nenhum período de indução para $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) o que, juntamente com as curvas cinéticas praticamente coincidentes para **1** e **1***, sugerem que a conversão de **1** na espécie ativa não é um passo limitante da velocidade (Figura 4.6), o que contraria o descrito previamente para o composto $\text{Mo}(\text{CO})_3(1,1,1\text{-tris(metilaminometil)etano})^{46}$.

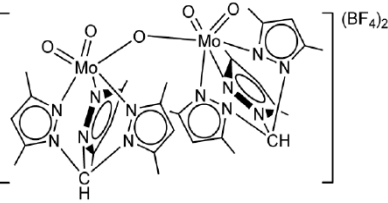
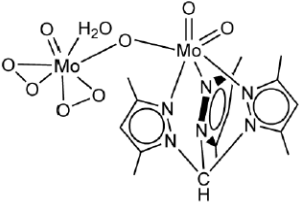
O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado do segundo ciclo (**1****) é análogo ao obtido a partir do **3** (e **1***), o que revela que este composto é bastante estável sob as condições reacionais aplicadas (Figura 4.3). A fase líquida da mistura reacional tinha uma coloração amarela pálida para **1**, enquanto era incolor para **2**. A cor amarela pálida pode ser devida ao ligando $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ dissociado pois esta é a sua cor original.

Para comparação, foram realizados dois ciclos catalíticos de 24 h na presença de **3** (Tabela 4.3, Figura 4.6). As curvas cinéticas destes dois ensaios são praticamente coincidentes, o que está de acordo com os espectros de FT-IR ATR de **3** e dos sólidos recuperados após um ciclo (**3***) e após dois ciclos (**3****) (Figura 4.3). Estes resultados são comparáveis com os discutidos acima para o complexo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**), em que os sólidos recuperados são sempre identificados como $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**). No entanto, a reação é consideravelmente mais lenta para **3** do que para **1** e **1*** (46% para **3**, ao fim de 6 h comparativamente com os 92-96% para **1** e **1***, no mesmo intervalo de tempo; Tabela 4.3, Figura 4.6). A Tabela 4.3. compara os resultados obtidos para **3** com os resultados encontrados na literatura para complexos mononucleares ou dinucleares contendo o mesmo ligando orgânico. Constatou-se que estes resultados catalíticos ou estão de acordo com os encontrados na literatura ou estão ligeiramente abaixo.

Tendo em conta os espectros semelhantes de FT-IR de **1*** e **3** (ou **3***) (Figura 4.3), pode-se concluir que as diferenças cinéticas entre estes compostos (Tabela 4.3, Figura 4.6) não podem ser devidas às diferenças nas espécies ativas envolvidas. Deste modo, e para ajudar a compreender estes comportamentos catalíticos contrastantes de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**), realizou-se um ensaio CatFilt (*Vide* Secção 4.4) a **3** com o intuito de se avaliar a homo/heterogeneidade da reação catalítica. O ensaio CatFilt, envolveu a filtração do catalisador após 2 h de reação e a monitorização da evolução da reação durante as restantes 22 h. Neste ensaio obteve-se um valor de $\Delta\text{CatFilt}/\Delta\text{Cat} \cong 1$, o que sugere que a reação catalítica é, quanto à sua natureza, homogénea.

O composto **3** e os respetivos sólidos recuperados apresentavam uma cor creme. Em fase líquida eram aparentemente incolores. Através do estudo ICP-OES da fase líquida (separada por filtração com membrana, a 55 °C) da reação de *cis*-cicloocteno na presença de **3**, durante 24 h, a 55 °C, verificou-se que a quantidade de Mo foi inferior a 0.3% da quantidade inicial do metal adicionado ao reator (correspondendo a < 0.03 mM de Mo). Assumindo-se que a concentração de espécies ativas era de 0.03 mM, pode-se sugerir que o TOF é, no mínimo, $2700 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ (com base na conversão às *ca.* de 5 h de reação).

Tabela 4.3. Epoxidação do Cy com TBHP (5.5-6 M em decano) na presença de compostos de molibdênio com o ligando HC(3,5-Me₂pz)₃ ou HC(pz)₃, a 55 °C

Complexos de molibdênio	Condições reacionais (Mo:Cy:TBHP, co-solvente) ^a	Rendimento em CyO (%) ^b , tempo reacional	Ref.
Mo(CO) ₃ (HC(3,5-Me ₂ pz) ₃) (1)	1:100:152, DCE	96/100(92/100), 6 h/24 h	Neste trabalho
Mo(CO) ₃ (HC(pz) ₃) (2)	1:100:152, DCE	99 (100), 2 h	Neste trabalho
[{MoO ₂ (HC(3,5-Me ₂ pz) ₃) ₂ (μ ₂ -O)][Mo ₆ O ₁₉] (3)	1:100:152, DCE	46/87(45/86), 6 h/24 h	Neste trabalho
4	1:100:152, DCE	94/99(95/99), 2h/4h	Neste trabalho
[MoO ₂ X(HC(pz) ₃)X]	1:100:200, nenhum	X = Cl: ≅ 56/86, 4 h/24 h X = Br: ≅ 60/100, 4 h/24 h	18 18
[MoO ₂ Cl(HC(3,5-Me ₂ pz) ₃)Cl]	1:100:200, nenhum	≅ 50/75, 4 h/24 h	18
[MoO ₂ Cl(HC(3,5-Me ₂ pz) ₃)BF ₄]	1:100:150, nenhum	≅ 87/97 (86/98), 6h/24h	19
	1:100:150, nenhum	88/100(88/99), 6 h/24 h	19
	1:100:150, nenhum	88/99, 6 h/24 h	19
MoO ₃ [HC(3,5-Me ₂ pz) ₃]	1:100:150, nenhum	46/76, 6 h/24 h	19

^a Proporções molares iniciais de Mo:Cy:TBHP, e co-solvente usado (nenhum = sem a adição de um co-solvente, DCE = 1,2-dicloroetano).

^b Valores em () são de um segundo ciclo de 24 h utilizando os sólidos recuperados no primeiro ciclo.

Contrastando com o que se observou para **1***, para $[MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}]$ (**3**) e **3*** observaram-se períodos de indução. Constatou-se que o maior período de indução ocorreu na reação do *cis*-cicloocteno com TBHP e com menor quantidade inicial de **3** (1%/21% às 2 h/6 h de reação, 55 °C) (Figura 4.6). Estes resultados são consistentes com o facto da dissolução do composto metálico poder ser o passo limitante de todo o processo catalítico uma vez que as misturas reacionais foram sempre bifásicas sólido-líquido e o processo catalítico é, quanto à sua natureza, homogéneo. Se a concentração de saturação for alcançada rapidamente e o processo de dissolução de **3** não for o passo limitante, teríamos de observar um aumento da quantidade inicial de **3** para além da concentração de saturação (a fase líquida encontrar-se-ia saturada), o que não afetaria a velocidade da reação catalítica homogénea, o que se observou não acontecer para o composto **3**. Em contrapartida, se a dissolução inicial das espécies metálicas for relativamente lenta (como postulado para **3**) e a concentração de saturação for atingida após um intervalo de tempo específico, t , então a fase líquida da mistura reacional não estaria saturada até se atingir esse mesmo instante, t , mesmo se as misturas fossem sólidas-líquidas (com sólido em excesso) e, neste caso, a reação de Cy não poderia apresentar perfis cinéticos em que a velocidade reacional total depende da quantidade de metal inicialmente adicionada, como se observou para **3**.

As propriedades das partículas destes compostos no estado sólido, tais como o tamanho das partículas/cristalitos (área superficial) e a cristalinidade, podem afetar os seus processos de dissolução. Assim, estudaram-se as propriedades morfológicas de **1*** e **3**. As imagens de SEM para os compostos **1*** e **3** revelaram semelhanças morfológicas e de tamanho de partículas; ambos os compostos consistem em aglomerados de partículas irregulares (pseudo-placas) e de tamanhos heterogéneos, o que dificulta a avaliação das propriedades de textura de **1*** e **3** (Figura 4.2.) Os padrões de DRXP de **3** e **3*** são semelhantes (Figura 4.7), o que revela que a estrutura cristalina permanece na mesma durante a reação catalítica. Os padrões de difração de raios-X de pós (DRXP) dos sólidos recuperados **1*** e **3** (ou **3***) também são semelhantes com a exceção de um pico adicional a *ca.* de $12.8^\circ 2\theta$ para **1*** (Figura 4.7). Estes resultados foram reproduzíveis em todos os ensaios em que se recuperaram os sólidos, e podem ser devidos a: (i) diferenças nas estruturas cristalinas de pós obtidas para os sólidos **1*** e **3**, que consistem em $(\mu_2-oxo)bis[dioxomolibdénio(VI)]hexamolibdato$, e/ou (ii) presença

de impurezas cristalinas em **1*** e **3**.

As diversas tentativas realizadas para isolar as espécies metálicas da fase líquida foram infrutíferas devido, parcialmente, às suas concentrações muito baixas. As diferenças cinéticas observadas para **1*** e **3** podem ser explicadas ou através da hipótese (i) considerando as diferenças na velocidade de dissolução dos sólidos (referido acima) ou através da hipótese (ii). Uma vez que os espectros FT-IR ATR de **1*** e **3** (Figura 4.3) são semelhantes (já mencionado anteriormente), a hipótese (i) é a que parece mais plausível. É importante realçar que, para o composto **3**, a hipótese da dissolução da espécie metálica ser o passo limitante é suportada pela dependência da velocidade inicial da reação do *cis*-cicloocteno (que, tendo em conta o teste CatFilt, ocorre em fase homogénea) sobre a quantidade inicial de **3**; a fase líquida da mistura reacional não se encontra saturada até que a solubilidade seja atingida, mesmo se as misturas reacionais fossem sólido-líquido (com sólido em excesso).

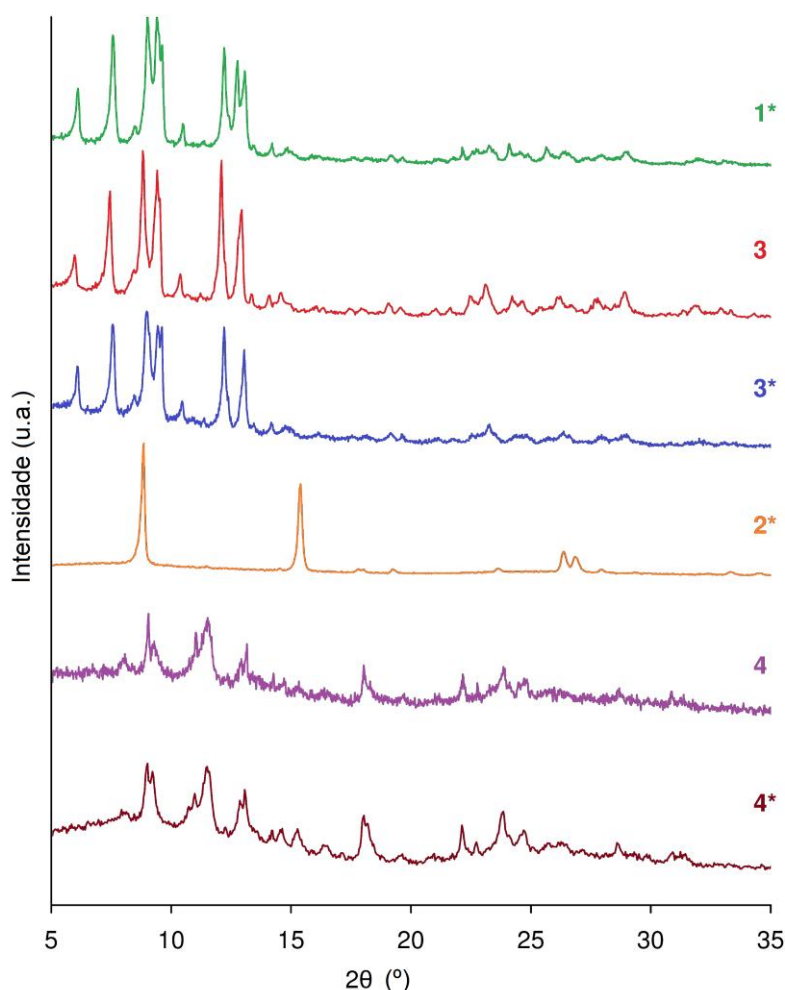


Figura 4.7. Padrões de DRXP de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**) e **4**, e sólidos recuperados após um ciclo catalítico de 24 h a 55 °C, a partir de **1-4** (**1*-4***)

A reação do *cis*-cicloocteno com TBHP na presença de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) originou uma conversão ao respectivo epóxido de 99% ao fim de 2 h de reação (Tabela 4.4, Figura 4.8). Obtiveram-se resultados catalíticos semelhantes com o sólido recuperado (**2***) usado num segundo ciclo (utilizando a mesma proporção de massa inicial para composto: Cy:TBHP). Os espectros de FT-IR ATR dos sólidos recuperados (**2*** e **2**** para os ciclos 1 e 2, respetivamente) são semelhantes e comparáveis com o espectro do composto $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**) (Figura 4.9). Para comparação, realizaram-se também as reações de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de **4** e do sólido recuperado (**4***) (Tabela 4.4, Figura 4.8).

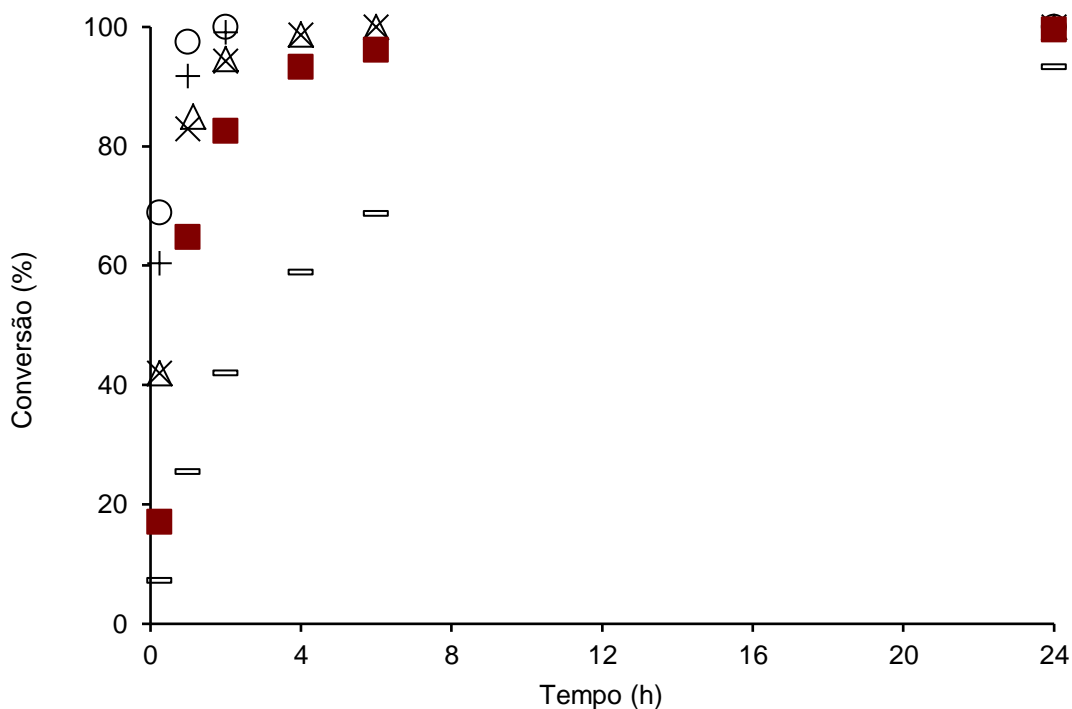


Figura 4.8. Perfis cinéticos de Cy com TBHP na presença de **2** (+ ciclo 1, \circ ciclo 2) ou **4** (\times ciclo 1, Δ ciclo 2) a 55 °C, ou na presença de **4** a 35 °C (\blacksquare) sob condições reacionais típicas (proporções molares iniciais de Mo: Cy:TBHP – 1:100:152). A curva obtida a 55 °C usando um sétimo da quantidade inicial de **4** encontra-se também representado (\square)

As curvas cinéticas foram coincidentes para os dois ciclos, e obteve-se uma conversão a CyO superior a 99% ao fim de 4 h. Os espectros FT-IR ATR dos sólidos recuperados (**4*** e **4**** para os ciclos 1 e 2, respetivamente) são muito semelhantes, e praticamente idênticos ao obtido para o **2*** e **2**** (Figura 4.9). Os resultados catalíticos são reprodutíveis após diferentes ciclos com o composto $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**) pré-sintetizado. Os resultados catalíticos obtidos com **2** e **4** são superiores comparativamente com os encontrados na literatura (Tabela 4.4).

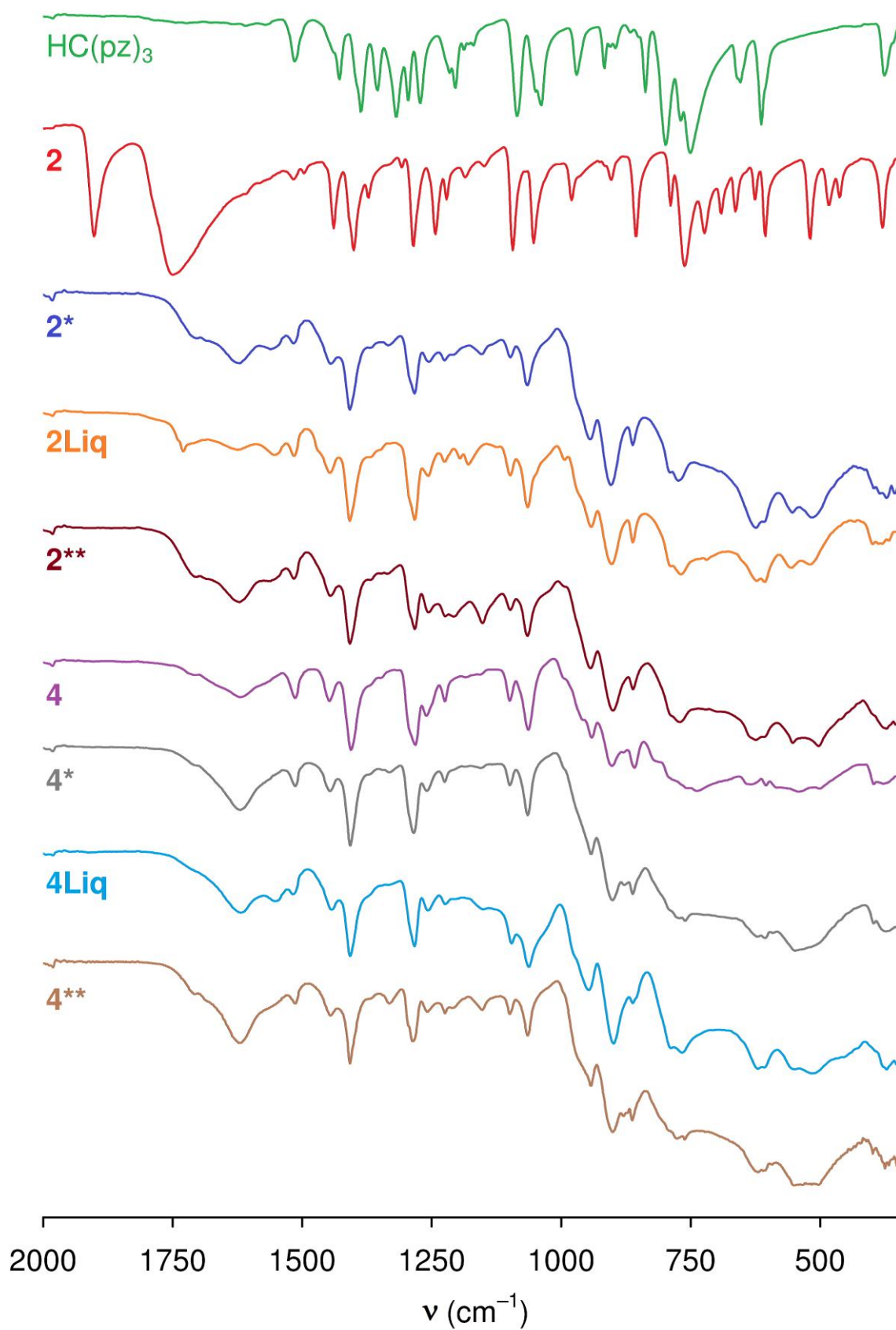


Figura 4.9. Espectros de FT-IR ATR de HC(pz)_3 , $\text{Mo(CO)}_3(\text{HC(pz)}_3)$ (**2**), **4**, e sólidos recuperados após uma (**N***, **NLiq**) ou duas (**N****) ciclos catalíticos de 24 h a 55 °C ($N = 2, 4$)

Durante a reação de 24 h com $[MoO_2(HC(pz)_3)]_2(\mu_2-O)[Mo_6O_{19}]$ (**4**), a fase líquida adquiriu uma coloração amarela, possivelmente devido às espécies metálicas dissolvidas (os sólidos recuperados apresentam uma cor bege). Os estudos ICP-OES da fase líquida (separada por filtração com membrana à temperatura ambiente) da reação de Cy na presença de $[MoO_2(HC(pz)_3)]_2(\mu_2-O)[Mo_6O_{19}]$ (**4**) durante 6 h a 55 °C, revelaram que a quantidade de Mo dissolvida era de 11% da quantidade inicial de Mo adicionado ao reator, o que corresponde a *ca.* de 1mM de molibdénio dissolvido. O teste CatFilt realizado para a reação de Cy na presença de **4** ocorreu a 35 °C (uma vez que a 55 °C a reação era muito rápida), o catalisador foi filtrado após 2 h de reação e foi feita a monitorização da reação durante as 22 h seguintes, o que deu um $\Delta CatFilt/\Delta Cat = 0.6$, o que mostra que a solução resultante da filtração contém espécies metálicas ativas. Sem a realização do passo da filtração, obtiveram-se conversões a CyO de 69%/93% ao fim de 6 h/24 h de reação, a 35 °C, o que sugere que o catalisador é bastante ativo em condições reacionais mais suaves (Figura 4.8).

Numa tentativa de isolar as espécies ativas, após 24 h de reação a 55 °C, a partir do complexo $[MoO_2(HC(pz)_3)]_2(\mu_2-O)[Mo_6O_{19}]$ (**4**), a mistura reacional foi filtrada com uma membrana, à qual se adicionou pentano, o que provocou a precipitação de um sólido (**4Liq**). O espetro FT-IR deste precipitado é semelhante aos espetros de **4** e de todos os sólidos recuperados de **2** e **4** (Figura 4.9). Deste modo, pode-se concluir que as espécies metálicas dissolvidas e não dissolvidas são quimicamente semelhantes e são responsáveis pela reação catalítica. As espécies metálicas (designadas por **2Liq**) apresentam um espetros FT-IR ATR semelhante ao do **4Liq** e também são facilmente isoladas da fase líquida da reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP na presença do complexo $Mo(CO)_3(HC(pz)_3)$ (**2**). O facto do $\Delta CatFilt/\Delta Cat$ ser menor do que 1 pode ser consequência de ainda não se ter atingido o equilíbrio na solubilidade do composto metálico no momento da etapa da filtração, o que quer dizer que a dissolução do composto metálico deve ser um processo relativamente lento. Quando se diminuiu a quantidade inicial de $[MoO_2(HC(pz)_3)]_2(\mu_2-O)[Mo_6O_{19}]$ (**4**) em sete vezes, a reação, a 55 °C, tornou-se mais lenta (17% de conversão ao fim de 15 min, a contrastar com os 42% em condições de reação típicas, Figura 4.8). Estes resultados, juntamente com as diferenças nas velocidades reacionais de **2*** e **4/4*** (conversões ao fim de 15 min de 69% e 42%, respetivamente), paralelamente com os resultados observados para **1*** e **3**, vêm mais uma vez ao encontro de que a dissolução dos compostos metálicos é o passo

limitante de todo o processo catalítico.

As estruturas cristalinas de **4** e **4*** são semelhantes, enquanto a de **2*** é diferente (Figura 4.9). Contudo, os espectros de FT-IR ATR são semelhantes, o que sugere que estes compostos são quimicamente idênticos. Os compostos **2*** e **4** são os que apresentam as maiores diferenças na morfologia das partículas (Figura 4.2).

O desempenho de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) foi ainda estudado na epoxidação de diferentes olefinas como, 1-octeno, *trans*-2-octeno, ciclododeceno, 3-careno e 4-vinil-1-ciclohexeno (Figura 4.10), com TBHP, utilizando DCE como co-solvente a 55 °C (Tabela 4.4). Obtiveram-se apenas os respetivos epóxidos como produtos de reação, o que revela a excelente seletividade deste catalisador.

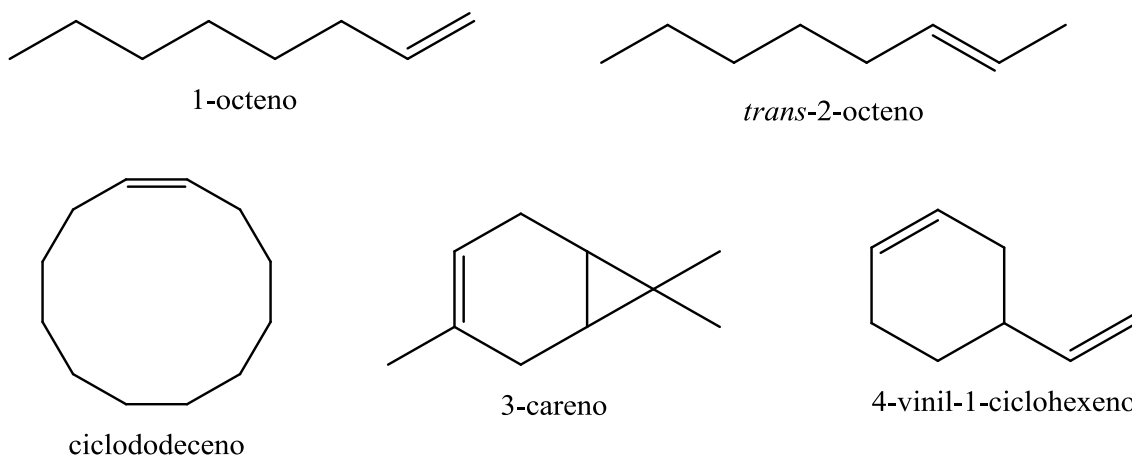


Figura 4.10. Olefinas estudadas na epoxidação, na presença do composto $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) como catalisador, com TBHP como agente oxidante e DCE como co-solvente (a 55 °C)

Comparando os resultados obtidos para as olefinas lineares com oito átomos de carbono, 1-octeno e *trans*-2-octeno, verifica-se uma maior reatividade do último substrato, em que a ligação C=C é interna e possui uma maior densidade eletrónica. Consistentes com estes resultados são os obtidos com o 4-vinil-1-ciclohexeno, em que se obtém uma elevada regioseletividade para a epoxidação da ligação endocíclica C=C (com maior densidade eletrónica) em relação à exocíclica (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Epoxidação de diferentes olefinas com TBHP, na presença de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**), a 55 °C

Olefina	Co-solvente	Conversão ^a (%)	Seletividade ao epóxido ^b (%)
<i>Cis</i> -cicloocteno	Nenhum	86/100	100/100
	DCE	100/-	100/-
	Acetonitrilo	87/100	100/100
	Tolueno	80/100	100/100
1-octeno	DCE	21/50	100/100
<i>Trans</i> -2-octeno	DCE	59/94	100/100
ciclododeceno	DCE	85/99	100/100
3-careno	DCE	68/88	100/100
4-vinil-1-ciclohexeno	DCE	74/90	100/95 ^c

^a Conversão da olefina às 6h/24h de reação.

^b Seletividade para o respetivo produto monoepóxido (para o 4-vinil-1-ciclohexeno como substrato, o epóxido foi o 4-vinil-1-ciclohexeno-1,2-epóxido).

^c O diepóxido do 4-vinil-1-ciclohexeno foi um subproduto detetado às 24 h.

Estes efeitos eletrónicos estão de acordo com o passo da epoxidação que envolve a transferência de um átomo de oxigénio de uma espécie eletrofílica oxidativa para a olefina, tal como proposto na literatura para os complexos de oxomolibdénio(VI) utilizados como catalisadores com oxidantes hidroperóxidos^{27,31,47-50}. Comparando os resultados das olefinas cíclicas, *cis*-cicloocteno e ciclododeceno, verifica-se que os efeitos estéreos são relevantes uma vez que a última olefina (mais volumosa) foi menos reativa do que a primeira. Os efeitos estéreos também podem ajudar a explicar os resultados obtidos para o 4-vinil-1-ciclohexeno e para o 3-careno. Enquanto o último possui uma substituição num dos átomos de carbono da ligação dupla endocíclica (maior densidade eletrónica), o epóxido correspondente retém o grupo gem-dimetilo no anel ciclopropilo.

4.3. Conclusões

Os compostos $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**) e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**), preparados pela descarbonilação oxidativa completa dos respetivos complexos tricarbónicos de molibdénio $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) e $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) com TBHP, promoveram a epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida com TBHP sob condições de reação muito suaves. A reação catalítica parece ser, quanto à sua natureza, homogénea e limitada pela dissolução dos

compostos metálicos. Consequentemente, as propriedades físicas, como por exemplo, a textura dos compostos sintetizados, parecem desempenhar um papel preponderante no processo catalítico. Para cada precursor tricarbonílico, a descarbonilação oxidativa completa, conseguida quer *in situ* durante a reação catalítica quer antes da reação, levou à obtenção de compostos quimicamente semelhantes, mas com estruturas cristalinas, morfologia e tamanho de partículas diferentes. Os compostos sintetizados *in situ* são mais vantajosos na medida em que estes tendem a conduzir a reações mais rápidas do que os correspondentes compostos catalíticos pré-sintetizados. Comparando os resultados da literatura para complexos de molibdénio idênticos com os mesmos ligandos, testados como (pré)catalisadores, nas mesmas condições reacionais, verificou-se que os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes ou inferiores para $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**) e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**), enquanto os obtidos para $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**) são superiores.

4.4. Parte Experimental

Materiais e métodos

As análises elementares para CHN foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os espectros de transmissão de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram adquiridos através de um espectrómetro Mattson 7000 FT-IR. Os espectros de FT-IR por refletância atenuada (ATR) foram medidos no mesmo instrumento equipado com um acessório Specac Golden Gate MK II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5. As análises de ^1H -RMN foram realizadas à temperatura ambiente, usando um espectrómetro Bruker CXP 300 e TMS como referência.

Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto e os solventes foram secos recorrendo a métodos comuns. 1H-pirazole (98%, Sigma-Aldrich), 3,5-dimetilpirazole (99%, Sigma-Aldrich), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Fluka), K_2CO_3 , hidrogenossulfato de tetrabutylamónio (98%, Sigma-Aldrich), 5-6 M TBHP em *n*-decano (Sigma-Aldrich), e éter dietílico (Sigma Aldrich) foram adquiridos em fontes comerciais e usados tal como recebidos. O ligando tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano foi preparada como descrita na literatura⁵. As

sínteses com microondas foram conduzidas num forno microondas Discover S-Class (CEM Corporation, USA), a 2.45 GHz, com agitação e aquecimento em simultâneo e um fluxo de ar comprimido (20 psi) para evitar o sobreaquecimento. Usou-se um sensor vertical FT-IR para medir a temperatura. A temperatura reacional foi de 110 °C, a qual foi mantida através de um modo de controlo dinâmico em que a potência (máxima 150 W) foi ajustada automaticamente.

Tris(1-pirazolil)metano ($\text{HC}(\text{pz})_3$)

O ligando $\text{HC}(\text{pz})_3$ foi preparado como descrito na literatura⁴. Uma mistura de pirazole (8.17 g, 0.12 mol), K_2CO_3 anidro (82.93 g, 0.60 mol) e $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ (2.04 g, 6 mmol) em CHCl_3 (100 mL) foi colocada sob agitação e em refluxo durante 19 h. A mistura castanha resultante foi filtrada e o sólido lavado com CH_2Cl_2 aquecido. Adicionou-se carvão ativado ao filtrado, o qual após 5 min de agitação foi novamente filtrado. O filtrado foi concentrado a pressão reduzida e seguidamente adicionou-se hexano/ CH_2Cl_2 . A mistura foi guardada no frio durante a noite, o que originou um precipitado que foi recolhido por filtração, lavado com éter dietílico/hexano (1:1) e seco sob vácuo. Rendimento: 1.5 g, 17.5%. Os espectros de ^1H -RMN e FT-IR estão de acordo com os dados publicados^{4,5}.

Procedimento geral para as preparações de $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = (\text{pz})_3$ ou $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$)

A mistura reacional contendo $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.5 g, 1.89 mmol), $\text{HC}(\text{pz})_3$ ou $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ (1.89 mmol), e tolueno (20 mL) foi transferida para um recipiente de vidro de 35 mL e a mistura foi aquecida num forno de microondas a 110 °C durante 3 h. Seguidamente, a mistura foi arrefecida até atingir a temperatura ambiente e transferida para um Schlenk. O sólido amarelo limão resultante foi filtrado através de uma cânula, lavado com *n*-hexano (3 x 20 mL) e éter dietílico (2 x 20 mL) e finalmente seco sob vácuo.

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**): Rendimento: 0.62 g, 69%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{MoN}_6\text{O}_3$ (478.36): C, 47.71; H, 4.64; N, 17.57. *Análise elementar experimental*: C, 47.75; H, 4.70; N, 17.40. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1902$ (vs), 1765 (vs).

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**): Rendimento: 0.52 g, 70%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{MoN}_6\text{O}_3$ (394.20): C, 39.61; H, 2.56; N, 21.32. *Análise elementar experimental*: C, 39.66; H, 2.54; N, 21.21. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1903$ (vs), 1767 (vs).

Síntese de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**)

Uma solução de 5-6 M TBHP em *n*-decano (6.93 mL, 0.038 mol) foi adicionada gota a gota a uma suspensão, sob agitação, de **1** (0.12 g, 0.25 mmol) em 1,2-dicloroetano seco (20 mL). A mistura ficou sob agitação, à temperatura de 55 °C, durante 24 h. O precipitado amarelo resultante foi filtrado, lavado com éter dietílico (3 x 20 mL), e seco em vácuo.

Rendimento: 0.04 g, 73%. *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Mo}_8\text{N}_{12}\text{O}_{24}$ (1748.28): C, 21.98; H, 2.54; N, 9.61. *Análise elementar experimental*: C, 21.98; H, 2.65; N, 9.75. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3142 (w), 2967 (w), 2925 (w), 1563 (m), 1461 (m), 1447 (m), 1415 (m), 1390 (m), 1301 (m), 1265 (m), 1234 (w), 1124 (w), 1097 (w), 1045 (m), 953 (vs, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$), 915 (vs, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$), 861(m), 797 (vs, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$), 772 (vs, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$), 702 (m), 668 (w), 634 (w), 603 (m), 595 (w), 490 (w), 433 (br), 394 (w), 355 (w), 314 (w). *FT-Raman* (cm^{-1}): 2927 (s), 1558 (w), 1461 (w), 1377 (w), 1298 (w), 1159 (w), 1120 (w), 982 (vs), 945 (vs), 920 (m), 654 (w), 595 (m), 406 (w), 332 (w). *¹H-RMN* (300 MHz, 25 °C, DMSO- d_6): $\delta = 8.30$ (s, 1H, CH), 5.95 (s, 3H, 4-H(pz)), 2.07 (s, 9H, 3,5-Me), 1.94 (s, 9H, 3,5-Me).

Síntese de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**)

Uma solução de 5-6 M TBHP em *n*-decano (8.42 mL, 0.046 mol) foi adicionada gota a gota a uma suspensão, sob agitação, de **2** (0.12 g, 0.30 mmol) em 1,2-dicloroetano seco (20 mL). A mistura ficou sob agitação, a 55 °C, durante 24 h. O precipitado amarelo resultante foi filtrado, lavado com éter dietílico (3 x 20 mL), e seco em vácuo.

Rendimento: 0.06 g. *Análise elementar experimental*: C, 16.96; H, 1.58; N, 10.14. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3124 (m), 3107 (m), 2981 (m), 1514 (m), 1446 (m), 1408 (s), 1365 (w), 1282 (s), 1257 (m), 1226 (m), 1193 (w), 1099 (m), 1066 (m), 972 (m), 937 (m), 910

(m), 883 (w), 860 (m), 798 (vs), 786 (vs), 753 (m), 646 (w), 607 (w), 586 (w), 575 (w), 501 (w), 401 (w). 1H -RMN (300 MHz, 25 °C, DMSO- d_6): δ = 8.97 (s, 1H, CH), 7.89 (d, 3H, 3-H(pz)), 7.67 (d, 3H, 5-H(pz)), 6.42 (dd, 3H, 4-H(pz)).

DRX de monocristal de $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}] \cdot 3(CH_3CN)$

Os monocristais de $[{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)}_2(\mu_2-O)][Mo_6O_{19}] \cdot 3(CH_3CN)$ foram recolhidos manualmente do meio de recristalização e colocados numa fibra de vidro ou em CryoLoops (adquiridos pela Hampton Research), usando um óleo de perfluoropoliéter FOMBLIN Y, viscoso (LVAC 140/13 da Sigma-Aldrich), de forma a evitar a degradação por evaporação do solvente. Os cristais foram colocados separadamente no Hampton Research CryoLoop com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss⁵¹.

Os dados de cristal único foram coletados num difratómetro Bruker, modelo X8 Kappa APEX II, com um detetor de área acoplado (CCD, *charge-coupled device*) equipado com um monocromador de grafite de radiação Mo K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, controlado pelo software APEX2⁵² e equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems, modelo 700, monitorizado remotamente usando o software Cryopad⁵³. As imagens foram processadas usando o software SAINT+⁵⁴ e os dados foram corrigidos para absorção pelo método semiempírico de multivarrimento implementado no SADABS⁵⁵.

A estrutura foi resolvida através do algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97^{56,57}, o que permitiu a localização imediata dos centros de molibdénio e da maioria dos átomos mais pesados. Os restantes átomos, que não os de hidrogénio, foram localizados geometricamente a partir de diferentes mapas de Fourier calculados a partir de sucessivos ciclos de refinamento em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando o SHELXS-97^{56,58}. Todos os átomos, que não os de hidrogénio foram refinados com sucesso usando parâmetros de deslocamento anisotrópico. Os átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono foram localizados nas suas posições ideais usando a instrução *HFIX* apropriadas em SHELXL: 33 para os grupos metilo terminais, 13 para os grupos CH alifáticos e 43 para os CH dos anéis do pirazole. Todos estes átomos foram incluídos em posteriores ciclos de refinamento de movimentação por

aproximação com um parâmetro isotrópico de deslocamento térmico (U_{iso}) fixo a 1.5 (apenas para os $-CH_3$) ou 1.2 vezes U_{eq} do átomo de carbono a que estão ligados.

O último mapa de diferenças de Fourier mostrou um pico elevado ($0.990 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) e um buraco profundo ($-0.965 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) localizados a 0.70 e 0.69 Å do Mo5, respetivamente, que é um dos centro metálicos do anião polioxometalato.

A Tabela 4.5 reúne todos os detalhes respeitantes à aquisição dos dados de raios-X, dados do cristal e detalhes de refinamento.

Tabela 4.5. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina para o complexo $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu_2\text{-O})\}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**3**·3CH₃CN)

	3 ·3CH ₃ CN
Fórmula	C ₃₈ H ₅₃ Mo ₈ N ₁₅ O ₂₄
Massa molecular relativa	1871.47
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1/n$
a (Å)	10.4581(13)
b (Å)	18.335(2)
c (Å)	31.623(4)
β (°)	97.327(5)
Volume (Å ³)	6014.1(13)
Z	4
D_c (g cm ⁻³)	2.067
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	1.699
Tamanho do cristal (mm)	0.10×0.07×0.03
Tipo do cristal	Blocos amarelos
Gama de θ (°)	3.57 to 29.13
	$-14 \leq h \leq 14$
Gama de índices	$-25 \leq k \leq 25$
	$-43 \leq l \leq 41$
Reflexões recolhidas	56527
Reflexões independentes	15913 [$R_{int} = 0.0571$]
Plenitude para $\theta = 29.13^\circ$	98.3%
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] ^{a,b}	$R1 = 0.0415$, $wR2 = 0.0780$
Índice R finais (todos os dados) ^{a,b}	$R1 = 0.0713$, $wR2 = 0.0888$
Esquema de pesos para o refinamento ^c	$m = 0.0296$, $n = 1.4774$
Pico e buraco	0.990 e $-0.965 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

$$^a R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]} \quad w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \quad ^c \text{onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Epoxidação catalítica de olefinas

A epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy, Sigma-Aldrich, 95%), com TBHP (5-6 M em decano), em fase líquida realizou-se ao ar em microrreatores de borossilicato (5 mL) equipados com agitadores magnéticos (1000 rpm) e uma válvula para permitir a amostragem, mergulhados num banho de óleo termostizado. Tipicamente, as frações molares de molibdénio: Cy: TBHP foram de 1:100:152 e o 1,2-dicloroetano (DCE) pré-seco foi utilizado como co-solvente (*ca.* 1.8 M Cy em DCE). O DCE (Sigma-Aldrich, 99%) foi seco usando CaH_2 , seguido de destilação e armazenamento sobre crivos moleculares ativos com 4 Å. Os reagentes, o co-solvente e o reator foram pré-aquecidos durante 10 min à temperatura da reação. O último composto a ser adicionado ao reator foi o TBHP e o instante em que tal acontece foi considerado o instante inicial nos estudos cinéticos.

As reações catalíticas foram monitorizadas por cromatografia gasosa (Varian 3900 GC-FID) usando uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) e um detetor FID. O undecano foi o padrão interno usado.

Para ambos os compostos precursores, as misturas reacionais foram bifásicas sólido-líquido, e os sólidos separados da fase líquida por centrifugação, lavados com pentano e secos à temperatura ambiente durante a noite sob ar atmosférico. Os sólidos recuperados foram caracterizados e/ou utilizados em ciclos consecutivos.

Os testes CatFilt consistiram na separação do sólido da fase líquida após um tempo de reação estabelecido (à temperatura da reação), utilizando uma membrana de nylon 0.2 μ m. Deixou-se o filtrado, sob agitação, até 24 h de reação (à temperatura da reação). Utilizou-se o cromatógrafo gasoso para determinar a variação na conversão (designado Δ CatFilt) entre o instante em que foi realizada a filtração e o instante final da reação. Os valores de Δ CatFilt são comparados com a variação na conversão (designado Δ Cat) observada para o mesmo intervalo de tempo, na presença de catalisador (isto é, sem filtração) sob condições reacionais semelhantes; a reação é considerada, quanto à sua natureza, homogénea, se a razão Δ CatFilt/ Δ Cat = 1. Para $0 < \Delta$ CatFilt/ Δ Cat < 1, há uma contribuição da catálise homogénea mas não necessariamente da heterogénea uma vez que a dissolução das espécies metálicas pode ser o passo limitante do todo o processo catalítico.

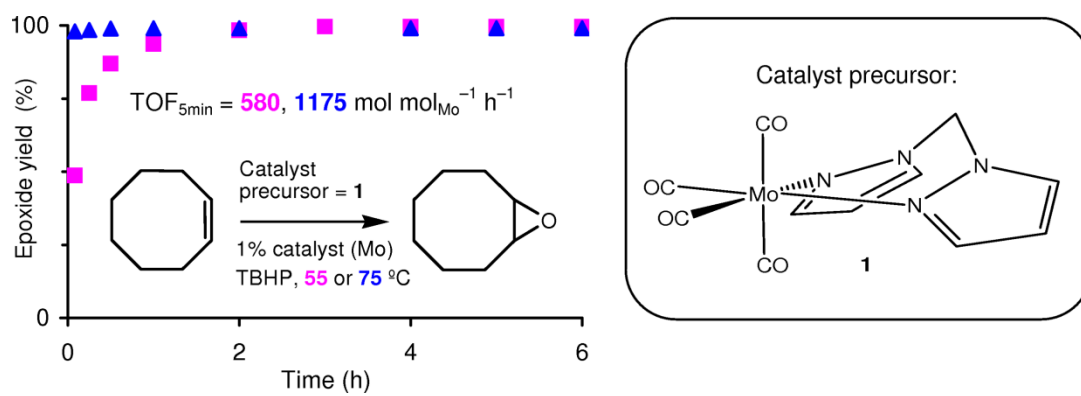
4.5. Referências

1. Bigmore, H. R.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tredget, C. S.; *Dalton Trans.* **2005**, 34, 635.
2. Pettinari, C.; Pettinari, R.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 525.
3. Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5118.
4. Julia, S.; del Mazo, J. M.; Avila, L.; Elguero, J.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, 16, 299.
5. Reger, D. L.; Grattan, T. C.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 120.
6. Goodman, M. S.; Bateman, M. A.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5.
7. Dhawan, I. K.; Bruck, M. A.; Schilling, B.; Grittini, C.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3801.
8. Dilsky, S.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2887.
9. Dinoi, C.; da Silva, M. F. C. G.; Alegria, E. C. B. A.; Smoleński, P.; Martins, L. M. D. R. S.; Poli, R.; Pombeiro, A. J. L.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2415.
10. Sánchez-Méndez, A.; Ortiz, A. M.; de Jesús, E.; Flores, J. C.; Gómez-Sal, P.; *Dalton Trans.* **2007**, 36, 5658.
11. Reger, D. L.; Semeniuc, R. F.; Smith, M. D.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, 87.
12. Hallet, A. J.; Baber, R. A.; Orpen, A. G.; Ward, B. D.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9276.
13. Niesel, J.; Pinto, A.; N'Dongo, H. W. P.; Merz, K.; Ott, I.; Gust, R.; Schatzschneider, U.; *Chem. Commun.* **2008**, 1798.
14. Pfeiffer, H.; Rojas, A.; Niesel, J.; Schatzschneider, U.; *Dalton Trans.* **2009**, 38 4292.
15. Dördelmann, G.; Pfeiffer, H.; Birkner, A.; Schatzschneider, U.; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4362.
16. Garcia, R.; Paulo, A.; Santos, I.; *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4315.
17. Goethals, L. R.; Santos, I.; Caveliers, V.; Paulo, A.; Geeter, F. D.; Lurdes, P. G.; Fernandes, C.; Lahoutte, T.; *Contrast Media Mol. Imaging* **2011**, 6, 178.
18. Santos, A. M.; Kühn, F. E.; Bruus-Jensen, K.; Lucas, I.; Romão, C. C.; Herdtweck, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332.
19. Neves, P.; Gago, S.; Balula, S. S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Silva, C. M.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3490.
20. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C.; *Organometallics* **2003**, 22, 2112.
21. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718;
22. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455;
23. Zhao, J.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 265.
24. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; *Catalysis Lett.* **2005**, 101, 127.
25. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M. C.; Cui, J.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos, M. A.; Lourenço, T.; Poli, R.; *Organometallics* **2005**, 24, 2582.
26. Capapé, A.; Raith, A.; Kühn, F. E.; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 66.
27. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E.; *Organometallics* **2009**, 28, 639.
28. Abrantes, M.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pereira, C. C. L.; Gago, S.; Rodrigues,

- A. E.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1826.
29. Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 320, 19.
30. Capapé, A.; Raith, A.; Herdtweck, E.; Cokoja, M.; Kühn, F. E.; *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 351, 547.
31. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E.; *Organometallics* **2010**, 29, 303.
32. Kandepi, V. V. K. M.; da Costa, A. P.; Peris, E.; Royo, B.; *Organometallics* **2009**, 28, 4544.
33. Neves, P.; Pereira, C. C. L.; Paz, F. A. A.; Gago, S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2311.
34. Alonso, J. C.; Neves, P.; da Silva, M. J. P.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. B.; *Organometallics* **2007**, 26, 5548.
35. Neves, P.; Amarante, T. R.; Gomes, A. C.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 395, 71.
36. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Organometallics* **2010**, 29, 883.
37. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Fouassier, M.; *Inorg. Chem.* **1982**, 21,30
38. Pedrosa, M. R.; Aguado, R.; Díez, V.; Escribano, J.; Sanz, R.; Arnáiz, F. J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3952.
39. Vrdoljak, V.; Prugovečki, B.; Matković-Čalogović, D.; Pisk, J.; *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, 13, 4382.
40. Sarma, M.; Chatterjee, T.; Das, S.K.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2954.
41. Amarante, T. R.; Fernandes, J. A.; Gonçalves, I. S.; Paz, F. A. A.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, 67, m1828.
42. Barnhart, K. M.; Enemark, J. H.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **1984**, 40, 1362.
43. Wieghardt, K.; Backes-Dahmann, G.; Herrmann, W.; Weiss, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 899.
44. Partyka, D.V.; Staples, R.J.; Holm, R.H.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7877.
45. Burger, K. S.; Haselhorst, G.; Stotzel, S.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; *Dalton Trans.* **1993**, 1987.
46. Petrovski, Ž.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Dias, A. S.; Rodrigues, S. S.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 249, 166.
47. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2370.
48. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J.; *Dalton Trans.*, **2006**, 1383.
49. Comas-Vives, A.; Lledós, A.; Poli, R.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 2147.
50. Dinoi, C.; Ciclosi, M.; Manoury, E.; Maron, L.; Perrin, L.; Poli, R.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 9572.
51. Kottke, T.; Stalke, D.; *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
52. APEX2, Data Collection Software (version 2.1-RC13), Bruker AXS, Delft, The Netherlands, **2006**.
53. Cryopad, Remote monitoring and control (version 1.451), Oxford Cryosystems, Oxford, UK, **2006**.

54. SAINT+, Data Integration Engine (version 7.23a), Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2005**.
55. Sheldrick, G.M.; SADABS Version 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, **1998**.
56. Sheldrick, G.M.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
57. Sheldrick, G.M.; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
58. Sheldrick, G.M.; SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Capítulo 5. Complexos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ [BPM = bis(pirazolil)metano] como precursores na epoxidação de olefinas



Capítulo 5. Complexos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ [BPM = bis(pirazolil)metano] como precursores na epoxidação de olefinas171

5.1. Introdução.....	173
5.2. Resultados e Discussão.....	174
Síntese do precursor catalítico <i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (1).....	174
Epoxidação catalítica de olefinas	174
Descrição da estrutura cristalina de $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (2)	186
5.3. Conclusões.....	189
5.4. Parte Experimental.....	190
Materiais e métodos	190
Síntese de bis(pirazolil)metano (BPM).....	191
Síntese de <i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (1)	191
Síntese de $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (2)	192
Cristalografia raios-X do complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (2).....	192
Epoxidação catalítica de olefinas	194
5.5. Referências.....	195

5.1. Introdução

Um grande número de complexos de Mo(VI) têm sido estudados como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas¹⁻²², na *cis*-desidratação de olefinas²³, na oxidação de aminas²⁴, alcoóis^{25,26} e sulfuretos^{27,28}. Os catalisadores podem ser sintetizados *in situ* a partir de complexos que podem sofrer descarbonilação oxidativa pela reação com um oxidante, normalmente o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) ou o peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Em estudos mais recentes com complexos tetracarbonílicos de molibdénio do tipo *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})$ como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas usando TBHP como oxidante²⁰⁻²², tem-se verificado que os sistemas resultantes são capazes de epoxidar olefinas com elevada seletividade, com atividades desde moderadas a elevadas e com boa estabilidade, funcionando quer como catalisadores homogéneos quer heterogéneos, dependendo da natureza do ligando (L). Tem-se obtido uma variedade surpreendentemente diversificada de complexos de molibdénio por descarbonilação oxidativa, tais como: o complexo $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{L}_4]$ para L = 2-[3(5)-pirazolil]piridina²¹, o complexo octanuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}\text{L}_4]$ para L = 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina²⁰ e etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato²¹, e o polímero unidimensional de molibdénio óxido/bipiridina MoO_3L para L = 2,2'-bipiridina²⁰ (*Vide* Introdução secção 1.1.3).

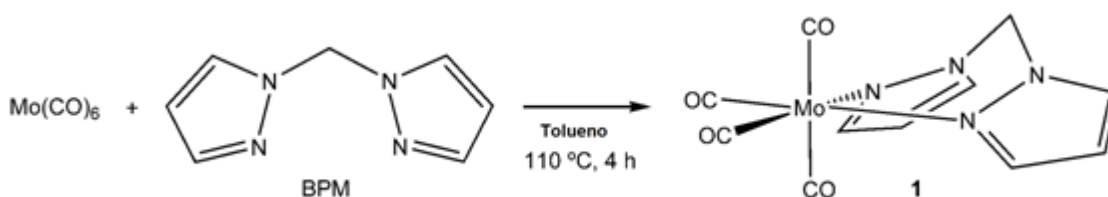
Uma família de ligandos que levaram à síntese de catalisadores moleculares eficientes do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})$ e $[\text{MoO}_2\text{X}(\text{L})]\text{X}$ (X = Cl, Br) para a epoxidação de olefinas são os poli(azol-1-il)alcanos tais como bis(pirazolil)metano, tris(pirazolil)metano e tris(benzimidazolil)metano²⁹. Estes compostos foram inicialmente estudados por Trofimenko mas a sua utilização foi limitada devido a dificuldades sintéticas, no entanto, o desenvolvimento de uma síntese mais aperfeiçoada, promoveu o interesse na síntese de complexos com diversos metais, com este tipo de ligandos. Kühn *et al.*² descreveram a síntese de vários complexos de Mo(VI) contendo ligandos (pirazolil)alcanos e estudaram a sua potencial aplicação na epoxidação de olefinas.

Neste capítulo foi sintetizado o complexo *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (BPM = bis(pirazol-1-il)metano) e estudado o seu desempenho catalítico na epoxidação de olefinas.

5.2. Resultados e Discussão

Síntese do precursor catalítico *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**)

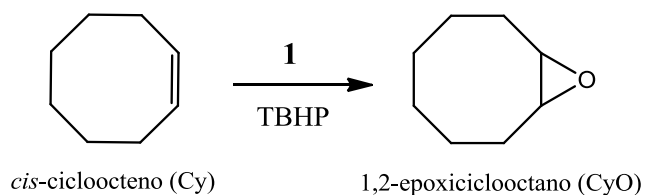
O complexo *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) foi obtido, com elevado rendimento, a partir da reação do Mo(CO)₆ e do ligando orgânico, em tolueno, a 110 °C, durante 4 h, (Equação 5.1). O espectro de FT-IR para o complexo **1** mostra quatro bandas características do *cis*-Mo(CO)₄L, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, no intervalo de frequências 2020 – 1800 cm⁻¹, concordante com os dados do espectro em Nujol descritos literatura³³. O espectro ¹H-RMN (em DMSO-d₆) do ligando coordenado e do ligando livre são comparáveis; os sinais dos prótons do pirazolilo são desviados para campos mais baixos após a coordenação, enquanto os prótons do CH₂ não sofrem qualquer alteração.



Equação 5.1. Preparação do precursor catalítico *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**)


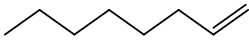
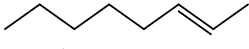
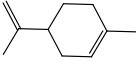
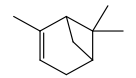
Epoxidação catalítica de olefinas

O complexo tetracarbonilo *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) foi estudado como precursor catalítico na epoxidação de olefinas, utilizando o *cis*-cicloocteno (Cy) como substrato modelo, hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) como oxidante e sem co-solvente (para além do decano presente na solução oxidante e do *n*-octano utilizado como padrão interno para os estudo de cromatografia gasosa), a 55 °C (Tabela 5.1, Figura 5.1). O produto de reação obtido foi sempre e unicamente o 1,2-epoxiciclooctano (CyO) (Equação 5.2). A quantidade de produto é desprezável na ausência de catalisador.



Equação 5.2. Equação química que representa a epoxidação do *cis*-cicloocteno

Tabela 5.1. Epoxidação de olefinas com TBHP usando o complexo *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**) como precursor catalítico

Olefina	T (°C)	Co-solvente ^a	TON (mol mol _{Mo} ⁻¹)	TOF (mol mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹) ^b	Conversão (%) ^c	Seletividade ao epóxido (%) ^c
	20	Nenhum	5	63	26/38	100/100
	55	Nenhum	48	579	100/100	100/100
	(2° ciclo a 55 °C)	Nenhum	38	379	100/100	100/100
	75	Nenhum	100	1175	100/100	100/100
	(2° ciclo a 75 °C)	Nenhum	40	480	100/100	100/100
	55	MeNO (38)	-	340	98/100	100/100
	55	MeCN (35)	-	174	90/100	100/100
	55	EtOH (24)	-	270	98/100	100/100
	55	DCE (10.4)	-	391	100/100	100/100
	55	Hex (1.9)	-	202	89/94	100/100
	55	Nenhum	4	21	27/46	100/100
	55	Nenhum	3	36	67/96	100/100
	55	Nenhum	44	527	93/99	3/4 ^d
	55	Nenhum	28	331	53/68	4/2 ^e

^a As constantes dielétricas encontram-se entre parêntesis.

^b Calculado a partir da conversão ao fim de 5 min.

^c Conversão da olefina e seletividade ao epóxido às 6 h / 24 h.

^d Seletividades para outros produtos foi de 6/6% para a carvona e 48/41% para o limoneno-1,2-diol.

^e Seletividades para outros produtos foi de 13/11% para o aldeído canfolénico e 9/11% para o óxido do aldeído canfolénico.

Como se pode verificar pela análise da Tabela 5.2, o desempenho catalítico do complexo *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**), medido pelo TOF e pela conversão de epóxido, é comparável favoravelmente com outros resultados encontrados na literatura para complexos tetracarbonilos de molibdênio usados como precursores catalíticos para a mesma reação sob as mesmas condições.

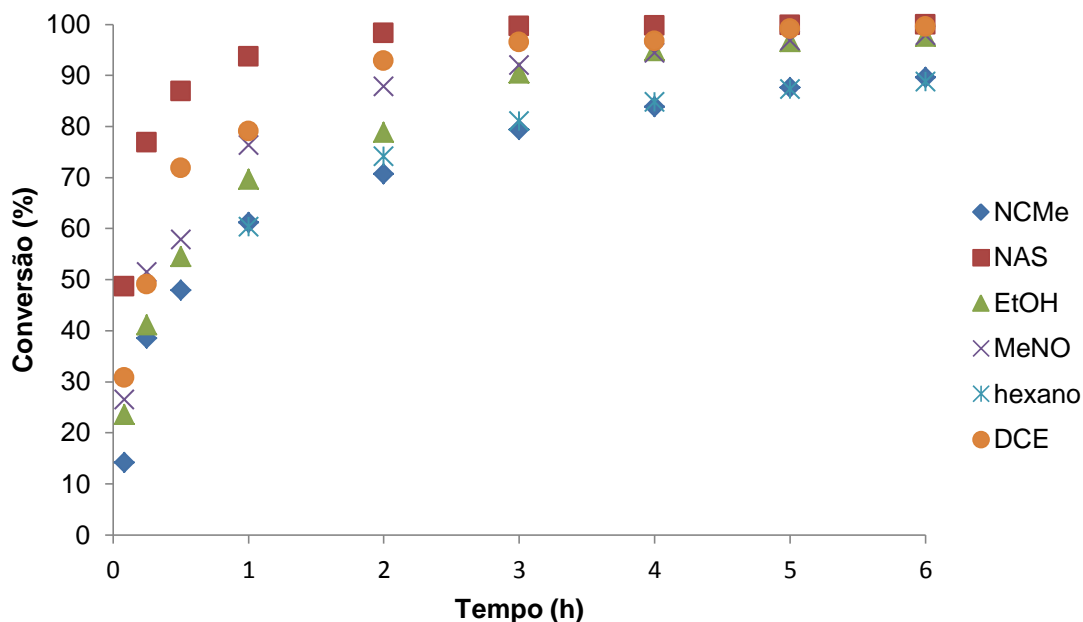


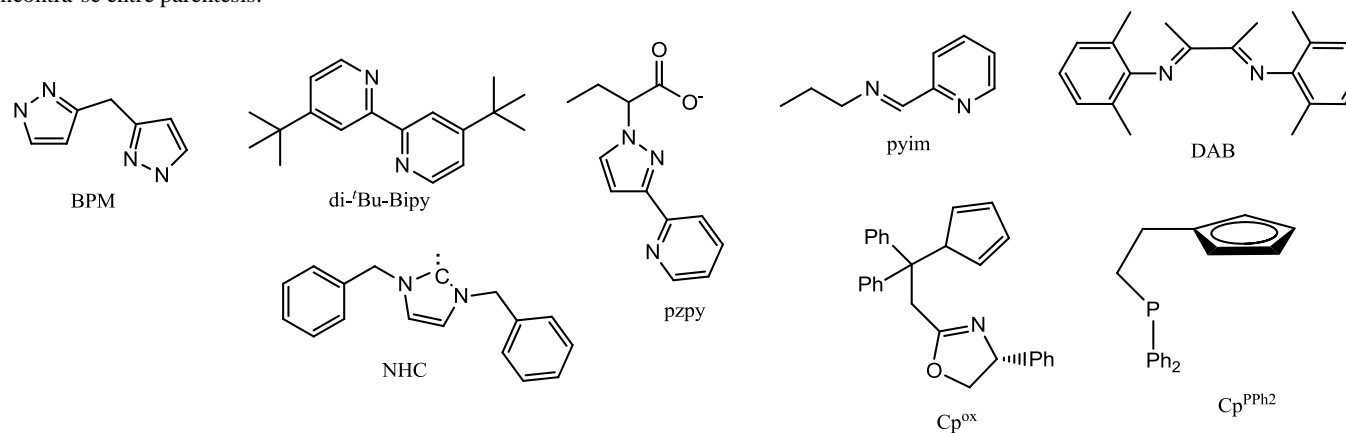
Figura 5.1. Perfis cinéticos para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP, a 55 °C, utilizando *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) como precursor catalítico sem co-solvente ou na presença de DCE, MeNO, EtOH, Hex ou MeCN

O perfil cinético com o complexo Mo(CO)₄(BPM) (**1**) como precursor catalítico é o típico dos diversos complexos do tipo MoO₂X₂L_n usados como catalisadores para a mesma reação, nas mesmas condições reacionais³⁵⁻³⁷. Inicialmente a conversão de *cis*-cicloocteno aumenta significativamente, atingindo 50% após 5 min de reação. A conversão total é obtida após 3 h.

Tabela 5.2. Epoxidação do *cis*-cicloocteno a 55 °C com TBHP (em decano) e com diferentes complexos carbonilos de molibdênio como precursores catalíticos

Complexo ^a	Mo: Cy: TBHP	Co-solvente	TOF (mol mol _{Mo} ⁻¹ h ⁻¹) ^b	Conversão ao epóxido às 24 h (%)	Ref.
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (BPM) (1)	1:100:150	Nenhum	579 (5)	100	Este trabalho
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (di- ^t BuBipy)	1:100:150	DCE	9 (10)	82	20
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (pzpy)	1:100:150	Nenhum	67 (10)	92	21
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (pyim)	1:100:150	Nenhum	372 (5)	100	22
[Mo(μ ³ -allyl)Cl(CO) ₂ (DAB)]	1:100:150	Nenhum	297 (10)	95	13
CpMo(CO) ₃ Cl	1:100:200	CHCl ₃	900 (5)	100	34
CpMo(CO) ₃ Cl	1:100:150	Nenhum	500 (10)	100	15
CpMo(CO) ₃ Me	1:100:200	Nenhum	820 (5)	100	4
CpMo(CO) ₃ Me	1:100:150	Nenhum	313 (5)	100	10
CpMo(CO) ₂ (μ ³ -allyl)	1:100:150	Nenhum	310 (10)	100	15
CpMo(CO) ₂ (NHC)Cl	1:100:200	Nenhum	40 (15)	27	16
[Cp ^{ox} Mo(CO) ₂ (MeCN)]BF ₄	1:100:200	CHCl ₃	960 (5)	100	18
Cp ^{PPh₂} Mo(CO) ₂ Cl	1:100:200	Nenhum	1400 (2)	100	19

^a di-^tBuBipy = 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina; pzpy = etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato; pyim = N-(*n*-propil)-2-piridilmetanimina; DAB = 1,4-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno; NHC = 1,3-dibenzilimidazol-2-ilideno; (Cp^{ox} e Cp^{PPh₂}) grupos oxazolina ou difenilfosfina coordenados através de átomos de N ou P ao centro de molibdênio. ^b O tempo reacional usado para calcular o valor de TOF encontra-se entre parêntesis.



Foi também testada a utilização do H_2O_2 como oxidante na reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno com o catalisador *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), tendo-se observado que a respetiva reação de epoxidação não aconteceu. Este comportamento remete-nos para os estudos de Mimoun e seus colaboradores³⁸, que verificaram que na presença de H_2O_2 ou PH_3COOH , os complexos monoperoxo e bisperoxo do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2\text{L}_2$ e $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ exibem uma fraca atividade como catalisadores na epoxidação de olefinas. Verificou-se a existência de melhores resultados na epoxidação de olefina³⁹⁻⁴⁴, nalguns casos selecionados; em particular em sistemas com oxidiperoxo de molibdénio/líquidos iónicos/ H_2O_2 ³⁹⁻⁴². De um modo geral, a atividade catalítica é muito maior quando se utiliza o TBHP como oxidante, o que permitiu a Mimoun *et al.* concluírem que as espécies peroxo-alquílicas, em vez de apenas peroxo, é que são intermediárias na reação³⁸. Mais tarde, os estudos experimentais e teóricos realizados por Kühn *et al.*, demonstraram que os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) com ligandos que se comportam como bases de Lewis, em reações com TBHP, em excesso, originam complexos η^1 -peroxo-alquílicos de molibdénio(VI) heptacoordenados, que são catalisadores seletivos de epoxidação de olefinas³⁵.

A influência do solvente na epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) na presença do complexo *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), a $55\text{ }^\circ\text{C}$, também foi estudada (Tabela 5.1, Figura 5.1). Dependendo do tipo de solvente, 1,2-dicloroetano (DCE), etanol (EtOH), nitrometano (MeNO), acetonitrilo (MeCN) ou hexano (Hex), a atividade catalítica variou consideravelmente sem afetar a seletividade para o epóxido, que foi sempre de 100%. A diminuição da velocidade inicial observada para todos os solventes, pode estar relacionada com efeitos de diluição e, eventualmente, com variações no sistema reacional que não favoreça a formação das espécies ativas. Não obstante este facto, à exceção do hexano, obteve-se conversões totais do *cis*-cicloocteno (com 100% de seletividade) após as 24 h, apesar das diferenças nas velocidades nas primeiras horas de reação.

A não existência de uma clara relação entre as propriedades dielétricas (Tabela 5.1) destes solventes e a atividade catalítica poderá estar em parte, relacionada com as diferenças de solubilidade entre o catalisador e o co-solvente. O facto do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**) ser evidentemente mais solúvel no sistema contendo dicloroetano (solvente polar não-coordenante) pode, em parte, explicar a velocidade reacional mais elevada para este sistema. A natureza apolar e aprótica do hexano e o facto do

catalisador não ser completamente solúvel neste solvente poderá ser uma hipótese para se ter observado a diminuição da velocidade na reação de epoxidação, principalmente porque o último factor faz com que o número de espécies ativas no sistema reacional seja menor. Verificou-se que as reações mais lentas são as que ocorrem na presença de solventes coordenantes acetonitrilo e etanol, em contraste com os solventes não coordenantes dicloroetano e nitrometano, o que pode ser devido à participação das moléculas de solvente coordenante na reação, provavelmente através da coordenação ao centro metálico o que, conseqüentemente, influenciará toda a cinética reacional, como por exemplo, a formação das espécies ativas poderá tornar-se o passo limitante da reação³⁶. Estes resultados sugerem que existem interações desfavoráveis entre a mistura olefina/oxidante e as espécies de molibdénio solvatadas e/ou coordenadas. O nitrometano, cuja polaridade é muito semelhante à do acetonitrilo, não é um solvente coordenante e, por isso, os resultados obtidos são mais satisfatórios (98% ao fim das 6h) que os do acetonitrilo (90% a fim das 6h). O dicloroetano apresenta um perfil cinético muito semelhante ao nitrometano, apesar de ligeiramente superior na fase inicial da reação.

No que diz respeito à influência da temperatura na atividade catalítica, sabe-se que esta é altamente dependente desse factor, porém, à medida que se eleva a temperatura podem ocorrer dois efeitos simultaneamente: (a) a conversão aumenta, como se observa na maioria das reações e (b) a estabilidade do catalisador decresce devido à desativação térmica. Geralmente, um aumento moderado da temperatura dá origem a um aumento na velocidade da reação (a formação das espécies ativas desempenha um papel importante neste processo); no entanto, temperaturas elevadas podem ser prejudiciais, devido à possibilidade de decomposição do complexo.

Quanto à reação à temperatura ambiente (20 °C, *cis*-cicloocteno como substrato e TBHP como oxidante), o TOF inicial decresceu de 579 (a 55 °C) para 63 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹, sem afetar a seletividade para o epóxido (100%) (Tabela 5.1).

Observou-se ainda que, após 6 h de reação, obteve-se uma conversão de cerca de 26%, a contrastar com os 100% obtidos ao fim de 3 h, no caso da reação a 55 °C e a contrastar ainda com os 98% obtidos ao fim de 5 minutos, no caso da reação a 75 °C (Figura 5.2).

Aumentando a temperatura da reação de 55 °C para 75 °C verifica-se um aumento do TOF de 579 para 1175 mol mol_{Mo}⁻¹ h⁻¹ (Tabela 5.1).

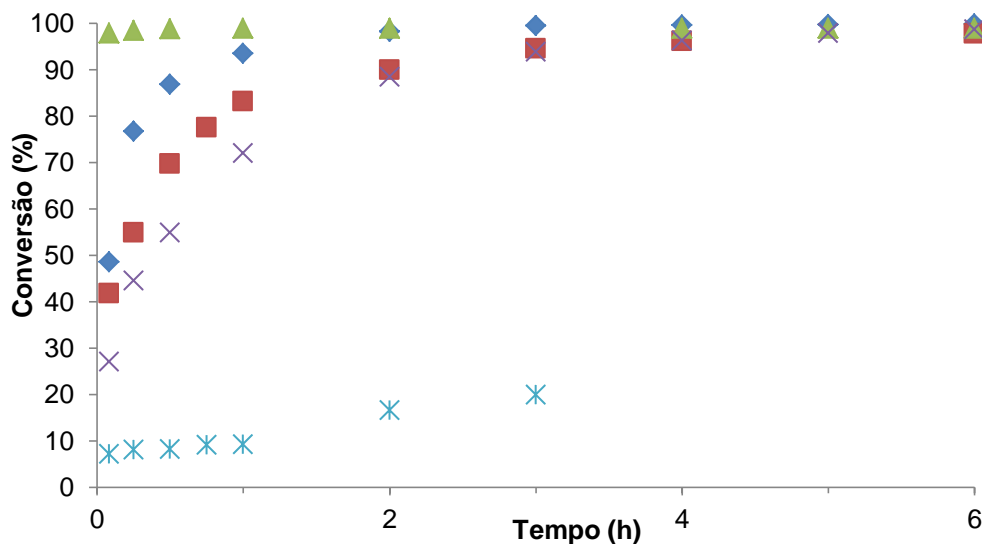
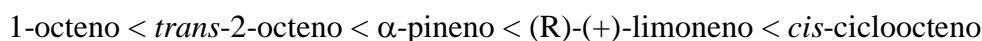


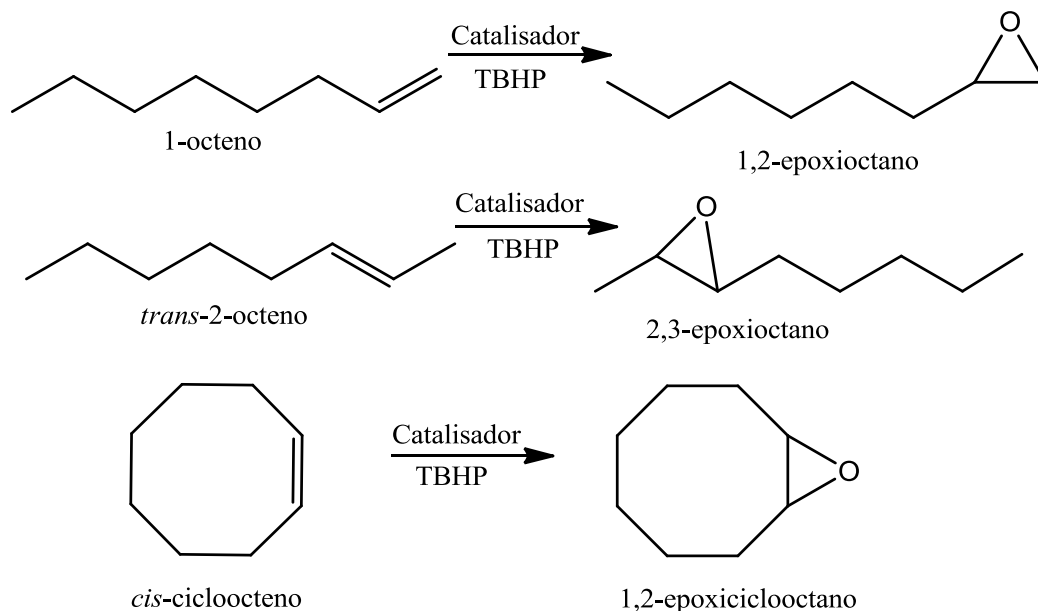
Figura 5.2. Perfis cinéticos para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP usando *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) como precursor catalítico (sem co-solvente), a 20 °C (* ciclo 1), 55 °C (♦ ciclo 1, × ciclo 2) e 75 °C (Δ ciclo 1, ■ ciclo 2)

Estes resultados mostram que uma elevada temperatura é benéfica em termos de velocidade da reação inicial, o que pode estar relacionado com a facilidade de formar as espécies ativas nestas condições. Por outro lado, uma temperatura mais baixa (20 °C) provoca uma diminuição significativa na velocidade reacional o que, provavelmente, resulta de uma formação ineficaz das espécies ativas. Apesar dos melhores resultados obtidos a 75 °C, a reação a 55 °C pode ser mais vantajosa uma vez que se obtém o epóxido com elevado rendimento num curto intervalo de tempo (praticamente 100% ao fim de 2h), o que é bastante atrativo no que respeita à redução dos custos de energia do processo.

De modo a averiguar a versatilidade do composto *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) como catalisador estendeu-se a sua aplicação à epoxidação de outras olefinas como o 1-octeno e o *trans*-2-octeno, bem como olefinas abundantes na natureza e, conseqüentemente, baratas como o (R)-limoneno (presente na casca de citrinos) e o α -pineno (componente da terebentina e pode ser extraído da resina dos pinheiros) (Esquemas 5.2 e 5.3). A Tabela 5.1 sumariza os resultados obtidos para as diferentes olefinas estudadas, e a Figura 5.3 mostra os respetivos perfis cinéticos. Quer os valores de TON, quer os de TOF seguem a seguinte ordem:



Esta ordem demonstra que as olefinas com maior densidade eletrônica como o *cis*-cicloocteno, apresentaram uma maior reatividade do que as olefinas terminais e com nuvem eletrônica menos densa, como o 1-octeno. O aumento de substituintes alquilo nas olefinas também provoca um aumento da densidade eletrônica em torno da ligação dupla, aumentando a sua nucleofilicidade.



Esquema 5.2. Equações químicas que representam as reações de epoxidação das diferentes olefinas utilizando *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (1) como precursor catalítico e TBHP como oxidante, a 55 °C, sem co-solvente

Comparando as atividades catalíticas das olefinas lineares verifica-se que o sistema catalítico é mais ativo na epoxidação de ligações duplas internas do que nas terminais. Esta regioseletividade pode ser explicada com base na existência de um mecanismo reacional envolvendo o ataque nucleofílico à ligação dupla (espera-se que a densidade eletrônica da ligação dupla endocíclica seja maior do que a ligação dupla terminal) por um agente oxidante³⁵⁻³⁸. Os respectivos epóxidos foram os únicos produtos de reação formados até às 24 h em ambas as reações. O *trans*-2-octeno é mais reativo que o 1-octeno, o que sugere que o catalisador favorece a epoxidação de olefinas mais nucleofílicas. Isto é ainda concordante para o limoneno, onde se verifica, pelos produtos de reação formados, que há uma regioseletividade favorável à epoxidação da ligação dupla na posição C₁ e C₂ do anel relativamente à epoxidação da ligação dupla terminal na ponte C₈ e C₉. Contudo, apesar do α -pineno ser uma olefina substituída, observa-se que este substrato apresenta uma reatividade bastante baixa, o que pode dever-se a um

impedimento estereoquímico mais significativo na formação do estado de transição da epoxidação que conduziu a uma reação de epoxidação mais lenta.

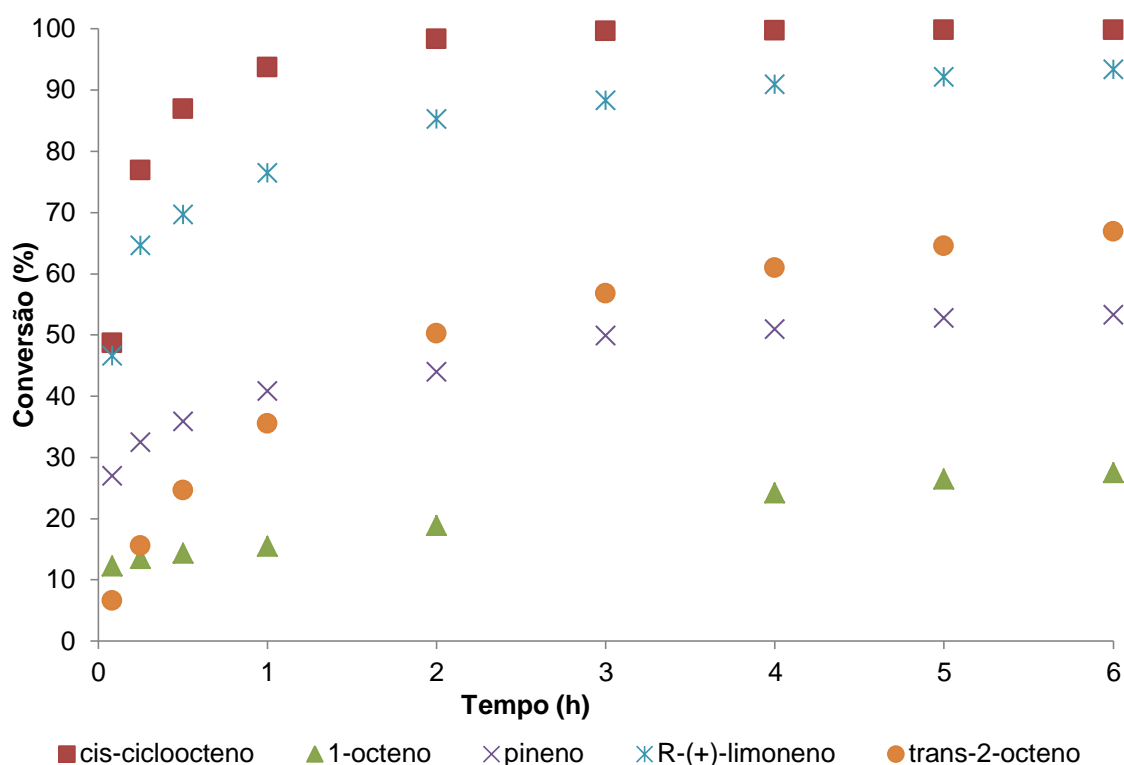
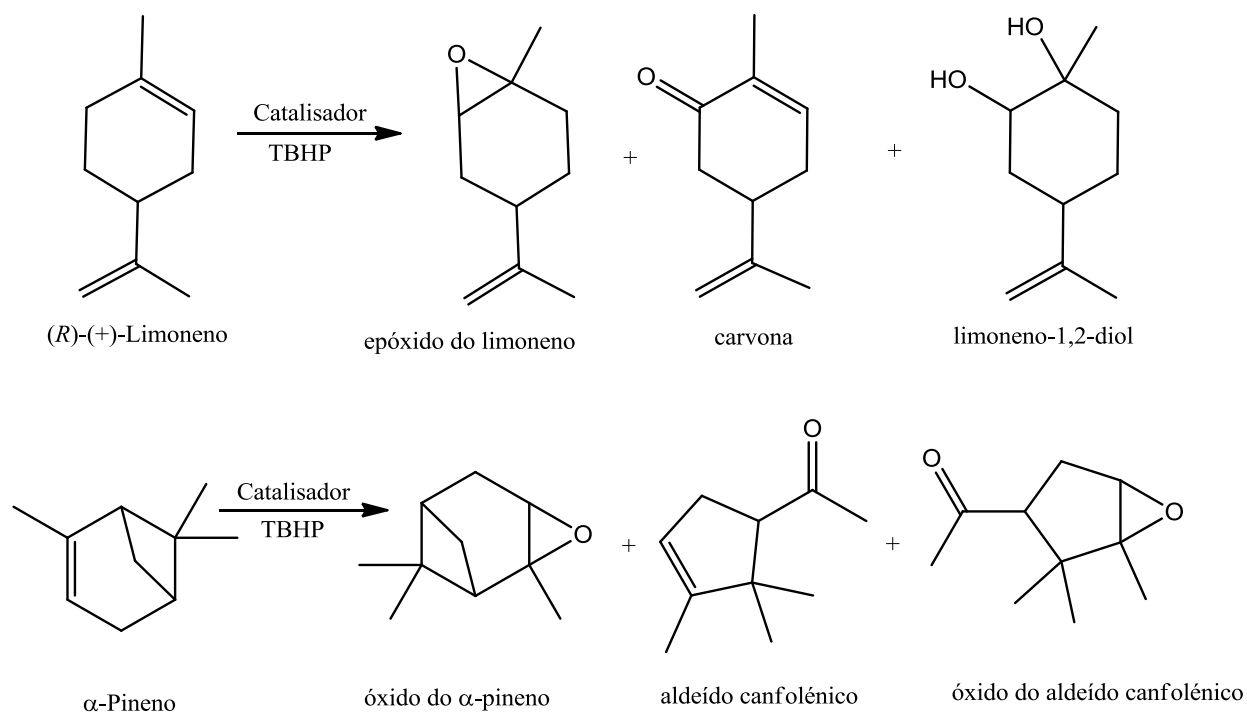


Figura 5.3. Epoxidação de diversas olefinas com TBHP na presença do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), a 55 °C (sem co-solvente)

Através da análise dos resultados, pode-se concluir que não é possível estabelecer uma correlação entre a polaridade do substrato e a atividade catalítica uma vez que, por exemplo, as constantes dielétricas do R-(+)-limoneno e do α -pineno são semelhantes (2-3, a 20 °C) e, no entanto, o primeiro é mais reativo que o segundo. As reações do *cis*-cicloocteno, 1-octeno e *trans*-2-octeno originam, como já foi referido, os epóxidos correspondentes como único produto de reação, o que contrasta com o (R)-(+)-limoneno e o α -pineno, que não são seletivos aos respetivos epóxidos, sob as condições reacionais aplicadas, originando uma variedade de produtos, que incluem o epóxido, a carvona e o limoneno-1,2-diol para o (R)-(+)-limoneno e o aldeído canfolénico e o óxido do aldeído canfolénico para o α -pineno (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Equações químicas que representam as reações de epoxidação das diferentes olefinas utilizando o $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**) como precursor catalítico e TBHP como oxidante, a $55\text{ }^\circ\text{C}$, sem co-solvente

Após 24 h, obtivemos 99% de conversão para o (R)-(+)-limoneno, mas apenas 4 e 41% de conversão ao epóxido e ao diol, respetivamente. Quer na reação do limoneno quer na reação do α -pineno foram detetadas pequenas quantidades de outros produtos não identificados. A multiplicidade de produtos de reação obtidas nas reações de oxidação destes monoterpenos resulta em baixas concentrações dos produtos finais, elevando assim os custos de recuperação desses mesmos compostos.

A estabilidade catalítica do complexo *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**) foi estudada através da realização de dois ciclos catalíticos de 24 h, a $55\text{ }^\circ\text{C}$, usando uma fração molar de substrato:oxidante de 1:1.6. Após o primeiro ciclo, o reator foi recarregado com substrato e oxidante em quantidades semelhantes às usadas no primeiro ciclo. Inicialmente, a reação do segundo ciclo foi um pouco mais lenta (Tabela 5.1) mas, após 3 h, as curvas cinéticas foram coincidentes (Figura 5.2). De um modo análogo, e tendo em conta que, na reação a $75\text{ }^\circ\text{C}$, ao fim de 5 minutos, já se tinha verificado uma total conversão do Cy, fez-se um segundo ciclo com este catalisador, sem o remover da mistura reacional. Para tal, o reator foi recarregado com substrato e oxidante em quantidades semelhantes às usadas no primeiro ciclo. Observou-se inicialmente o

mesmo efeito: a reação do segundo ciclo foi um pouco mais lenta mas, após 3 h, a curva cinética convergiu para a mesma conversão de cerca de 95-100% ao fim de 6 h (Figura 5.2). Em ambas as situações, uma vez que o catalisador não foi separado dos produtos de reação, a acumulação de *tert*-BuOH, um possível inibidor competitivo, pode retardar a reação e fazer diminuir a velocidade da reação inicial. Uma possível explicação para estes resultados pode estar relacionada com a acumulação de *tert*-BuOH (resultante da decomposição de TBHP) durante a reação de epoxidação, tendo em conta que as moléculas de álcool podem atuar como *O*-ligandos e/ou associar-se ao complexo por pontes de hidrogénio, afetando interações do oxidante e/ou da olefina com o complexo³⁵⁻³⁶. Por outro lado, o factor principal para esta diminuição da velocidade inicial reside no facto da mistura reacional estar mais diluída e a temperatura diminuir aquando da adição das novas quantidades de substrato e oxidante.

Com o objetivo de se compreender melhor a natureza das espécies de molibdénio formadas durante a utilização do complexo **1** como precursor catalítico na epoxidação de olefinas, realizou-se uma reação separada com as mesmas proporções de Mo(CO)₄(BPM) (**1**) : Cy : TBHP (1:100:152) mas em maiores quantidades. Após 24 h de reação, a 55 °C, a mistura reacional foi arrefecida até atingir a temperatura ambiente, filtrada e guardada durante uma semana no frigorífico. Recolheu-se uma pequena quantidade de cristais estáveis para análise por difração de raios-X. Tal como descreveremos mais à frente, as análises DRX identificaram a estrutura cristalina como o complexo oxodiperoxo MoO(O₂)₂(BPM) (**2**). Este complexo também pode ser sintetizado, com um rendimento de 47 %, a partir da reação de **1** com TBHP na ausência do *cis*-cicloocteno. O complexo (**2**) foi caracterizado por espectroscopia FT-IR, FT-Raman, ¹H-RMN e ¹³C-RMN.

No estado sólido, o espectro FT-IR de **2** mostra bandas a 949 cm⁻¹ (vs, ν(Mo=O)), 866 cm⁻¹ (s, ν(O-O)), 656, 582 e 535 cm⁻¹ (m, ν(Mo(O₂)₂)), todas características de complexos do tipo MoO(O₂)₂L_n ligados a dois ligandos monodentados ou um ligando bidentado⁴⁵⁻⁴⁷. As bandas correspondentes às anteriormente referidas aparecem, no espectro de Raman, a 950, 875, 656, 578 e 529 cm⁻¹. As bandas referentes aos modos de vibração C≡O não são observáveis.

Os espectros ¹H-RMN e ¹³C-RMN de **2**, em DMSO-d₆, mostram sinais para os prótons do pirazolil (δ_H = 7.95, 7.49 e 6.29 ppm; δ_C = 140.1, 130.6, 106.3 ppm) e para os prótons do CH₂ (δ_H = 6.40 ppm; δ_C = 64.2). Quando comparado com o espectro do

ligando livre³³ no mesmo solvente, os sinais de **2** não sofrem alteração, o que pode significar o ligando BPM está fracamente coordenado ao centro metálico e/ou é deslocado pelas moléculas de solvente deuteradas.

Tal como mencionado acima, os peroxo complexos de molibdénio heptacoordenados, do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_n$ são bem conhecidos como catalisadores na epoxidação de olefinas com TBHP, especialmente quando L é um ligando azotado ou com heteroátomos de azoto neutro tal como a pirazolilpiridina substítuida^{45,48,49}. Neste sentido, realizou-se um ciclo catalítico para a epoxidação do Cy com o complexo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) como precursor catalítico, sob condições semelhantes às usadas para o catalisador $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), obtendo-se uma curva cinética semelhante (Figura 5.4). Deste modo, existe uma grande probabilidade da espécie ativa formado *in situ* a partir de **1** ser o complexo oxodiperoxo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**). A atividade catalítica de **2** ($\text{TOF} \cong 550 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$) é ligeiramente mais elevada do que a encontrada na literatura para $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2\text{-bis}(\text{pirazol-1-il})\text{propano})$ sob condições idênticas ($\text{TOF} \cong 460 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$)²⁹; após 4 h de reação, a conversão ao epóxido foi de 99%, o que contrasta com os 62% para os complexos de diclorodioxomolibdénio(VI).

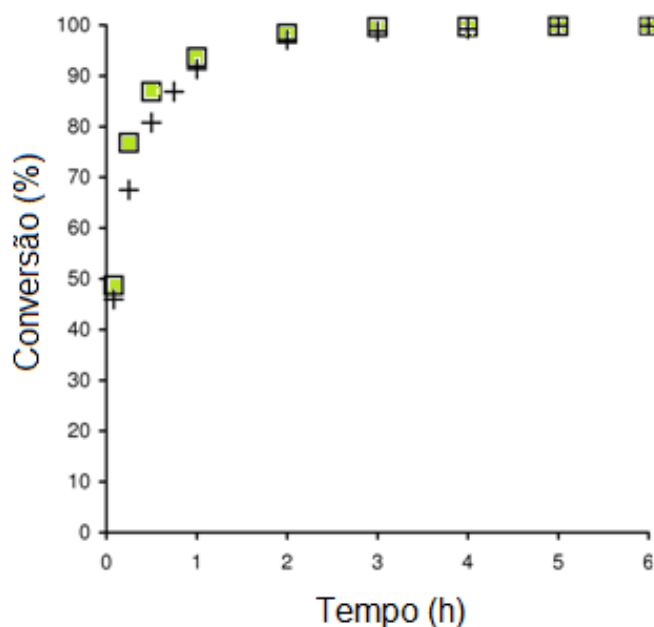


Figura 5.4. Perfis cinéticos da epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHP na presença de *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**) (■) ou $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) (+), a 55 °C, sem co-solvente

Descrição da estrutura cristalina de $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (2)

O composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (2) cristaliza segundo um grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. A sua unidade assimétrica é constituída na totalidade pela molécula $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$. O centro metálico encontra-se hexpacoordenado a um oxo terminal, dois peróxidos $\eta^2\text{-O,O'}$ e a um ligando bispirazolilmetano $k^2\text{-N,N'}$. Cada um dos ligandos peróxidos é considerado como um local de coordenação individual e, conseqüentemente, o ambiente de coordenação em torno do centro metálico pode ser interpretado como uma bipirâmide trigonal altamente distorcida (Figura 5.5).

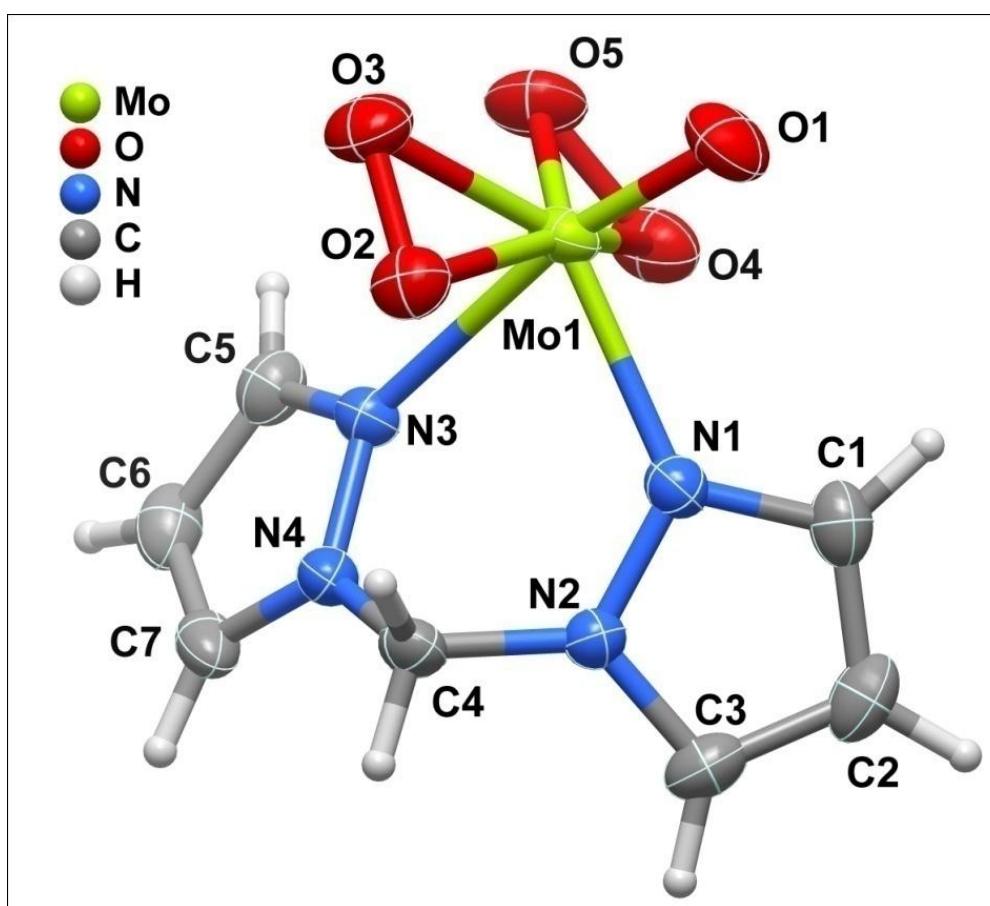


Figura 5.5. Representação esquemática da unidade assimétrica de $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ onde se mostra toda a unidade molecular. Os átomos, que não os de hidrogénio, estão representados como elipsóides térmicos com um grau de 50% de probabilidade enquanto os átomos de hidrogénio estão representados por pequenas esferas com raio arbitrário. Ver Tabela 5.3.

A distorção do poliedro pode estar relacionada com qualquer um dos ângulos internos ou com as distâncias de coordenação. Nesta geometria, as posições apicais são ocupadas pelos ligando oxo O1 e por um átomo de nitrogénio do ligando neutro (neste

caso, N3). As distâncias Mo-O são de 1.6854(15) Å para a ligação Mo=O e de 1.9160(15)-1.9597(15) Å para a ligação simples Mo-O. O efeito *trans* para a primeira ligação referida é notável nesta molécula, enquanto as duas ligações Mo-N são estatisticamente bastante distintas [2.1913(16) e 2.3666(16) Å], com a maior a ser atribuída ao átomo de nitrogénio apical (Tabela 5.3.)

Tabela 5.3. Geometria das ligações (distâncias em Å e ângulos em °) do composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**)

Mo1-O1	1.6854(15)		
Mo1-O2	1.9597(15)		
Mo1-O3	1.9219(16)		
Mo1-O4	1.9468(16)		
Mo1-O5	1.9160(15)		
Mo1-N1	2.1913(16)		
Mo1-N3	2.3666(16)		
O2-O3	1.466(2)		
O4-O5	1.472(2)		
O1-Mo1-O5	104.25(8)	O1-Mo1-N1	90.93(7)
O1-Mo1-O3	103.68(8)	O5-Mo1-N1	131.55(7)
O5-Mo1-O3	89.35(7)	O4-Mo1-N1	87.63(7)
O1-Mo1-O4	100.34(8)	O2-Mo1-N1	88.05(6)
O5-Mo1-O4	44.80(7)	O5-Mo1-N3	83.00(7)
O3-Mo1-O4	132.42(7)	O1-Mo1-N3	168.72(7)
O1-Mo1-O2	101.34(7)	O3-Mo1-N3	84.81(6)
O5-Mo1-O2	131.38(7)	O4-Mo1-N3	78.55(6)
O3-Mo1-O2	44.36(6)	O2-Mo1-N3	79.40(6)
O4-Mo1-O2	157.95(7)	N1-Mo1-N3	77.83(6)

Esta característica estrutural tem sido observada em vários compostos de fórmula geral $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ (onde L representa um grupo pirazole ou um grupo piridina), como se pode concluir através de uma procura na Base de Dados da Cambridge (CSD, versão 5.33, Novembro 2011, com três atualizações – Maio 2012)⁵⁰. Esta família, constituída por onze compostos, apresenta distâncias Mo-N que variam entre os 2.16 e 2.25 Å para o átomo de nitrogénio equatorial e valores que variam entre os 2.28 e 2.43 Å para o átomo de nitrogénio apical^{40,41,49,51-58}, valores concordantes com os obtidos para o composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**). Enquanto os ângulos internos do poliedro em **2** que envolvem os átomos apicais e equatoriais variam entre 77.83(6) e 104.25(8)°, os subentendidos pelos pontos médios dos ligandos peroxo e os átomos de nitrogénio equatoriais variam desde 109 a *ca.* de 111° (Tabela 5.3). Uma característica notável da

esfera de coordenação em torno do centro metálico Mo^{6+} diz respeito ao facto dos átomos da esfera de coordenação se encontrarem distribuídos em dois planos médios quase perpendiculares [ângulos de $89.68(10)$]: um que compreende os ligandos peroxo [desvio significativo de $0.014(2)$ Å para O3 e O5] e o outro plano contém os átomos Mo1, N1, N3 e O1 [desvio de $0.007(2)$ Å para O1]. O átomo Mo1, que se encontra localizado no segundo plano, está deslocado apenas em $0.371(1)$ Å do primeiro plano.

Na ausência de fortes interações supramoleculares, o empacotamento do cristal $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) é regido principalmente pela necessidade do preenchimento do espaço disponível e pela existência de algumas interações fracas como $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\pi$ e interações π - π (Tabela 5.4 e Figura 5.6).

Tabela 5.4. Geometria das interações fracas (distâncias em Å e ângulos em °) presentes na estrutura cristalina do composto $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**)^a

$\pi\cdots\pi^b$	Distâncias intercentróides	
$\text{C}_g\text{A}\cdots\text{C}_g\text{A}^i$	3.7338(12)	
$\text{C}_g\text{B}\cdots\text{C}_g\text{B}^{ii}$	3.3414(14)	
D-H\cdotsCg	$d(\text{D}\cdots\text{Cg})$	<(DHCg)
$\text{C2-H2}\cdots\text{C}_g\text{B}^i$	3.414(3)	144
D-H\cdotsA	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	<(DHA)
$\text{C1-H1}\cdots\text{O4}^{iii}$	3.486(3)	175
$\text{C4-H4A}\cdots\text{O1}^{iv}$	3.359(3)	141
$\text{C4-H4B}\cdots\text{O2}^c$	3.046(3)	123
$\text{C5-H5}\cdots\text{O2}^v$	3.212(3)	129
$\text{C7-H7}\cdots\text{O3}^{iv}$	3.476(3)	169

^a Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

(i) $2-x, 1-y, 2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 2-z$; (iii) $2-x, -y, 2-z$; (iv) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (v) $x, 1+y, z$.

^b C_gA = centróide do anel {N1, N2, C1-C3}, C_gB = centróide do anel {N3, N4, C5-C7}

^c Interações intramoleculares.

Cada um dos anéis aromáticos interage através de interações π - π com outros anéis aromáticos com a mesma simetria. As distâncias entre os centróides são menores que $3.7338(12)$ Å. Tal facto promove a formação de uma cadeia supramolecular paralela ao eixo-*a* da célula unitária. As interações $\text{C-H}\cdots\pi$ [distância $\text{C}\cdots\text{C}_g$ de $3.414(3)$ Å] também participam na constituição desta cadeia, a qual é fechada pelas interações $\text{C-H}\cdots\text{O}$ [distância $\text{C}\cdots\text{O}$ menor do que $3.486(3)$ Å].

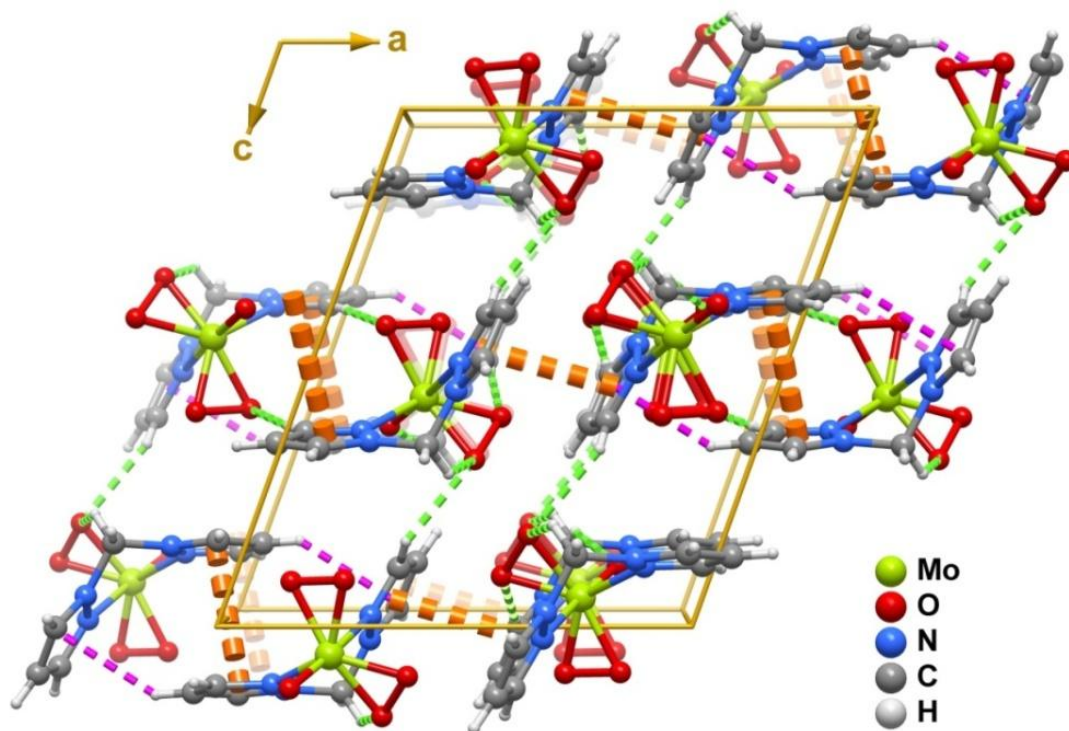


Figura 5.6. Representação do empacotamento cristalino de $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) visto numa perspectiva ao longo da direção $[010]$ da célula unitária. As interações supramoleculares fracas estão representadas do seguinte modo: $\text{C-H}\cdots\text{O}$ - linha verde tracejada, $\text{C-H}\cdots\pi$ - linha rosa tracejada e interações π - π - linha laranja tracejada.

5.3. Conclusões

Neste Capítulo demonstrou-se que o complexo tetracarbonilo de molibdênio ligado ao ligando bis(pirazolil)metano é um precursor catalítico muito ativo e estável para a epoxidação de olefinas, com a atividade catalítica comparável com atividades catalíticas de complexos análogos com ligandos como bipyridina, pirazolilpiridina ou derivados de piridilimina. Enquanto as reações do *cis*-cicloocteno, 1-octeno e *trans*-2-octeno originaram os correspondentes epóxidos como únicos produtos de reação, as reações do (*R*)-(+)-limoneno e do α -pineno não se mostraram seletivas ao epóxidos correspondentes, sob as mesmas condições, dando origem a uma variedade de produtos. Isolou-se o oxodiperoxo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) de uma mistura reacional após a epoxidação do *cis*-cicloocteno e estudou-se o desempenho catalítico do complexo **2** numa reação de epoxidação semelhante. Os resultados obtidos foram semelhantes aos observados para o *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), o que, de uma forma razoável, nos permite

concluir que uma rápida descarbonilação oxidativa de *cis*-Mo(CO)₄(BPM) (**1**) pode ocorrer *in situ* para originar **2**. No futuro, análises espectroscópicas da reação do precursor com o oxidante podem ajudar a compreender e a confirmar a natureza das espécies de molibdénio formadas.

5.4. Parte Experimental

Materiais e métodos

As microanálises de CHN e ICP-OES para análise de Mo foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os difratogramas de raios-X de pós foram recolhidos na Universidade de Aveiro, à temperatura ambiente, num difratómetro Philips MPD X'Pert (radiação-X Cu K_{α1,2}, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), equipado com um detetor X'Celerator filtrado por Ni e um porta amostras plana, numa configuração Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). As amostras foram analisadas com um passo de 0.02°, com um tempo de contagem de 50 s por passo. Os espectros de FT-IR foram obtidos no modo de transmissão, num espectrómetro Mattson 7000, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências da região do infravermelho médio (4000-350 cm⁻¹), com uma resolução de 4 cm⁻¹ e uma média de 64 varrimentos. Os espectros de FT-IR por refletância atenuada (ATR) foram medidos num espectrómetro ótico Bruker Tensor 27 equipado com um acessório Specac Golden Gate MK II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5. Os espectros de FT-Raman foram obtidos por um espectrómetro Bruker FT RFS-100 equipado com um laser Nd:YAG com um comprimento de onda de 1064 nm. Os espectros de ¹H-RMN foram registados num espectrómetro Bruker CXP-300, à temperatura ambiente. Os desvios químicos são expressos em partes por milhão (ppm), usando como referência o trimetilsilano (TMS).

Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto, recorrendo a linhas de vácuo/azoto com solventes secos. Os reagentes 1H-pirazole (98%, Sigma-Aldrich), KOH (≥99%, Sigma-Aldrich), DMSO (≥99%, Lab-Scan), MgSO₄ (José M. Vaz Pereira), clorofórmio (≥99%, Sigma-Aldrich), CH₂Br₂ (99%, Sigma-Aldrich), Mo(CO)₆ (Fluka), 5-6 M TBHP em *n*-decano (Sigma-Aldrich) e éter dietílico (Sigma-Aldrich) foram adquiridos a partir de fontes comerciais e utilizados como recebidos.

Síntese de bis(pirazolil)metano (BPM)

Esta preparação foi realizada apenas com pequenas modificações à literatura³². A 5 g (73.5 mmol) de 1H-pirazole dissolvidos em DMSO (30 mL) adicionou-se 16.46 g de KOH (em pó). A mistura resultante esteve sob agitação vigorosa durante 1h a 60 °C. Adicionou-se, gota a gota e durante 30 minutos, uma solução de Br_2CH_2 (2.6 mL, 38.8 mmol) em DMSO (20 mL). Deixou-se o sistema reacional em agitação durante 4 h e, posteriormente, verteu-se a mistura em 300 mL de água. Extraíu-se com clorofórmio (6 x 30 mL). O precipitado foi lavado com água (2 x 20 mL) e seco com CaCl_2 (para remover o excesso de solvente). O produto final foi seco sob vácuo (4.0 g; 74%). Obtiveram-se análises elementares e dados provenientes das técnicas de espectroscopia (^1H -RMN e FT-IR) concordantes com os da literatura³².

Síntese de *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (1)

Uma mistura de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (2.02 g, 7.65 mmol) com o ligando BPM (1.13 g, 7.65 mmoles) foi seca sob vácuo durante 15 minutos. Após decorrido esse tempo, e sob uma corrente de azoto, adicionou-se 20 mL de tolueno seco. A mistura foi agitada a 110 °C durante 4 h sob um fluxo contínuo de azoto. A mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e filtrada. Obteve-se um precipitado amarelo-esverdeado que foi lavado com éter dietílico (3 x 20 mL) e seco sob vácuo.

Rendimento: 2.45 g (90%). *Análise elementar teórica*: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{Mo}$: C, 37.10; H, 2.26; N, 15.73. *Análise elementar experimental*: C, 36.73; H, 2.16; N, 15.74. *FT-IR* (KBr, cm^{-1}): 3150 (w), 3139 (m), 3035 (w), 2956 (w), 2017 (s, $\nu(\text{CO})$), 1927 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1871 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1804 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1515 (m), 1459 (m), 1428 (s), 1401 (s), 1330 (m), 1300 (w), 1283 (s), 1221 (m), 1096 (s), 1066 (m), 1054 (m), 980 (s), 916 (w), 892 (m), 850 (m), 762 (s), 734 (s), 730 (m), 647 (m), 607 (s), 581 (s), 560 (m), 494 (w), 463 (w), 418 (m), 392 (m), 368 (s). *Raman* (cm^{-1}): 3152 (w), 3138 (w), 3036 (w), 2956 (w), 2017 (vs), 1911 (w), 1871 (vs), 1803 (s), 1519 (w), 1457 (w), 1427 (w), 1414 (w), 1401 (w), 1330 (w), 1280 (vs), 1240 (w), 1222 (w), 1153 (w), 1097 (w), 1066 (w), 1055 (w), 982 (m), 921 (w), 848 (w), 775 (w), 760 (w), 730 (w), 646 (w), 603 (w), 583 (w), 487 (s), 461 (m), 410 (m), 393 (w). *^1H -RMN* (300 MHz, 25 °C, DMSO-d_6): δ = 8,18 (d, 2H, 3-H pz), 7,92 (d, 2H, 5-H pz), 6,49 (t, 2H, 4-H pz), 6,39 (s, 2H, CH_2)

Síntese de MoO(O₂)₂(BPM) (2)

Após um ciclo catalítico de 55 °C durante 24 h utilizando o complexo **1** como precursor catalítico (1.43 mmol), *cis*-cicloocteno como substrato e TBHP (220 mmol, 5-6 M em decano) como oxidante, a mistura reacional foi arrefecida até atingir a temperatura ambiente, filtrada e guardada no frigorífico durante uma semana, obtendo-se uma pequena quantidade de cristais amarelos de **2**.

Rendimento: 0.08 g (17%). *Análise elementar teórica*: C₇H₈MoN₄O₅: C, 25.94, H, 2.49, N, 17.29. *Análise elementar experimental*: C, 25.82, H, 2.37, N, 17.37. *FT-IR* (KBr, cm⁻¹): 3147 (w), 3138 (w), 3118 (m), 3100 (m), 3030 (w), 2987 (w), 1516 (m), 1457 (m), 1430 (m), 1403 (s), 1335 (w), 1295 (m), 1277 (s), 1225 (m), 1153 (w), 1110 (w), 1097 (w), 1082 (m), 1065 (m), 1000 (m), 949 (vs, v (Mo=O)), 925 (w), 914 (w), 866 (s, v (O-O)), 790 (m), 776 (m), 730 (m), 655 (m), 634 (w), 603 (m), 582 (m), 535 (m), 400 (m), 366 (w). *Raman* (cm⁻¹): 3146 (m), 3119 (w), 3100 (w), 3030 (w), 2986 (w), 1517 (w), 1465 (w), 1431 (w), 1405 (w), 1335 (w), 1275 (w), 1247 (w), 1224 (w), 1152 (w), 1110 (w), 1099 (w), 982 (w), 950 (vs), 920 (m), 875 (s), 777 (w), 735 (w), 656 (w), 610 (w), 529 (m), 400 (w), 362 (w), 341 (w). *¹H-RMN* (300 MHz, 25 °C, DMSO-d₆): δ = 7.95 (d, 2H, 3-H pz), 7.49 (d, 2H, 5-H pz), 6.40 (s, 2H, CH₂), 6.29 (t, 2H, 4-H pz)

Cristalografia raios-X do complexo MoO(O₂)₂(BPM) (2)

Os monocristais de MoO(O₂)₂(BPM) (**2**) foram recolhidos manualmente do meio de recristalização e colocados, com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss, numa fibra de vidro, usando um óleo de silicone (Dow Corning). Os dados foram coletados num difratómetro Bruker X8 Kappa APEX II com um dispositivo de carga acoplado (CCD, *charge-coupled device*) equipado com um monocromador de grafite de radiação Mo K_α, λ = 0.71073 Å. O aparelho foi controlado pelo software APEXII⁵⁹ e equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems, modelo 700, monitorizado remotamente usando o software Cryopad⁶⁰. As imagens foram processadas usando o programa SAINT+⁶¹ e os dados foram corrigidos pelo método semiempírico de aquisições múltiplas de reflexões implementado no SADABS⁶².

A estrutura foi resolvida usando o algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97^{63,64}, que permitiu a localização imediata do molibdénio e da maioria dos átomos mais pesados.

Os restantes átomos, que não os de hidrogénio, foram localizados diretamente em mapas de Fourier calculados através de sucessivos refinamentos em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando o SHELXS-97^{63,65}. As posições dos átomos, exceto os de hidrogénio, foram sucessivamente refinadas usando parâmetros de deslocamento anisotrópico. Os átomos de hidrogénio ligados ao carbono foram localizados nas suas posições idealizadas usando as instruções apropriadas *HFIX* em SHELXL: 23 para átomos de hidrogénio dos grupos metileno e 43 para átomos de hidrogénio aromáticos associados com os anéis do pirazole. Estes átomos de hidrogénio foram incluídos em subseqüentes ciclos de refinamento numa aproximação *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos (U_{iso}) fixados para tempos 1.2 vezes o U_{eq} para o átomo de carbono coordenado.

O último mapa de diferenças de Fourier para **2** apresentou o pico elevado (0.285 eÅ⁻³) localizado a 0.67 Å de Mo1, e o buraco (-0.448 eÅ⁻³) localizado a 0.70 Å de C5 perto do ponto médio da ligação com C6. A Tabela 5.5 reúne os detalhes relativos à aquisição dos dados de raios-X, dados do cristal e detalhes de refinamento.

Tabela 5.5. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina para o complexo MoO(O₂)₂(BPM) (**2**)

Fórmula	C ₇ H ₈ MoN ₄ O ₅
Massa molecular relativa	324.11
Temperatura (K)	298(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	11.0202(5)
<i>b</i> (Å)	7.7592(3)
<i>c</i> (Å)	12.7699(5)
β (°)	109.726(2)
Volume (Å ³)	1027.85(7)
<i>Z</i>	4
D_c (g cm ⁻³)	2.094
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	1.295
Tamanho do cristal (mm)	0.13×0.08×0.06
Tipo do cristal	Blocos amarelos
Gama de θ (°)	3.93 to 29.13
Gama de índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexões recolhidas	15485
Reflexões independentes	2766 [R _{int} = 0.0307]
Plenitude para $\theta = 29.13^\circ$	99.8%
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] ^{a,b}	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0502
Índices R finais (todos os dados) ^{a,b}	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0527
Esquema de pesos para o refinamento ^c	$m = 0.0174$, $n = 0.6862$
Pico e buraco	0.285 e -0.448 eÅ ⁻³

$$^A R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad ^B wR2 = \frac{\sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}}{\sqrt{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad ^C w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \quad \text{onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Epoxidação catalítica de olefinas

A epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida realizou-se em atmosfera de ar em microrreatores de borossilicato (5 mL) equipados com agitadores magnéticos (800 rpm) e uma válvula para permitir a amostragem. Tipicamente, a mistura reacional consistiu numa quantidade de complexo metálico equivalente a 43×10^{-3} mmol de molibdénio, 4.3 mmol de Cy e 6.6 mmol de oxidante. A mistura olefina/oxidante foi aquecida previamente num banho de óleo termostizado, durante 10 min, à qual foi adicionado o catalisador. Este instante foi considerado o instante inicial ou tempo zero.

Os oxidantes usados foram: TBHP e H₂O₂. As reações foram realizadas sem adição de co-solvente ou usando 2 mL 1,2-dicloroetano (DCE), nitrometano (MeNO), acetonitrilo (MeCN), *n*-hexano (Hex) e álcool etílico (EtOH). Foram estudados diferentes substratos, tais como *cis*-cicloocteno, 1-octeno, *trans*-2-octeno, (*R*)-(+)-limoneno e α -pineno. Foi ainda feito o estudo da influência da temperatura (sem co-solventes).

Os processos de oxidação foram devidamente acompanhados por cromatografia gasosa (GC), usando um GC Chrompack CP 9001 com uma coluna capilar (25 m, OPTIMA FFAP Macherey-Nagel) e um detetor de ionização de chama (FID). Quando necessário, os produtos de reação foram identificados por GC-MS (Agilent Technologies 5973 *invert* Series Mass Selective Detetor) usando He como gás de arrasto e uma coluna capilar (30m, AT_WAX MS Grace). Os resultados alcançados foram determinados diretamente a partir das áreas cromatográficas. Em todas as oxidações foi usado como padrão interno o *n*-octano.

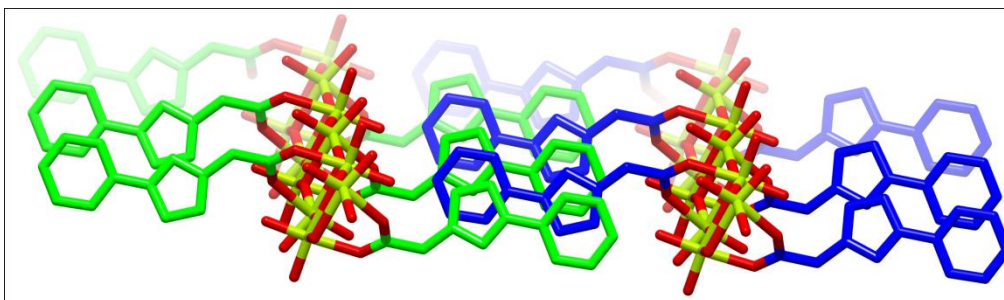
5.5. Referências

1. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718.
2. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455.
3. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C.; *Organometallics* **2003**, 22, 2112.
4. Zhao, J.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 265.
5. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; *Catalysis Lett.* **2005**, 101, 127.
6. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M. C.; Cui, J.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos, M. A.; Lourenço, T.; Poli, R.; *Organometallics* **2005**, 24, 2582.
7. Capapé, A.; Raith, A.; Kühn, F. E.; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 35, 66.
8. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E.; *Organometallics* **2009**, 28, 639.
9. Abrantes, M.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pereira, C. C. L.; Gago, S.; Rodrigues, A. E.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1826.
10. Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 320, 19.
11. Capapé, A.; Raith, A.; Herdtweck, E.; Cokoja, M.; Kühn, F. E.; *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 351, 547.
12. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E.; *Organometallics* **2010**, 29, 303.
13. Alonso, J. C.; Neves, P.; da Silva, M. J. P.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. B.; *Organometallics* **2007**, 26, 5548.
14. Kandepi, V. V. K. M.; Cardoso, J. M. S.; Royo, B.; *Catalysis Lett.* **2010**, 136, 222.
15. Neves, P.; Pereira, C. C. L.; Paz, F. A. A.; Gago, S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2311.
16. Li, S.; Kee, C. W.; Huang, K.-W.; Hor, T. S. A.; Zhao, J.; *Organometallics* **2010**, 29, 1924.
17. Kandepi, V. V. K. M.; da Costa, A. P.; Peris, E.; Royo, B.; *Organometallics* **2009**, 28, 4544.
18. Reis, P. M.; Gamelas, C. A.; Brito, J. A.; Saffon, N.; Gómez, M.; Royo, B.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 666.
19. Fischer, P. J.; Neary, M. C.; Avena, L.; Sullivan, K. P.; Hackbarth, K. C.; *Organometallics* **2012**, 31, 2437.
20. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Organometallics* **2010**, 29, 883.
21. Neves, P.; Amarante, T. R.; Gomes, A. C.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 395, 71.
22. Gomes, A. C.; Bruno, S. M.; Gago, S.; Lopes, R. P.; Machado, D. A.; Carminatti, A. P.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3543.
23. Biradar, A. V.; Sathe, B. R.; Umbarkar, S. B.; Dongare, M. K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 111.

24. Biradar, A. V.; Kotbagi, T. V.; Dongare, M. K.; Umbarkar, S. B.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3616.
25. Biradar, A. V.; Dongare, M. K.; Umbarkar, S. B.; *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2885.
26. Wang, Z.; Kee, C. W.; Li, S.; Hor, T. S. A.; Zhao, J.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 393, 269.
27. Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplício, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4708.
28. Veiros, L. F.; Gamelas, C. A.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; *Organometallics* **2011**, 30, 1454.
29. Santos, A. M.; Kühn, F. E.; Bruus-Jensen, K.; Lucas, I.; Romão, C. C.; Herdtweck, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332.
30. Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 372, 67.
31. Neves, P.; Gago, S.; Balula, S. S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Silva, C. M.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3490.
32. Potapov, A. S.; Khlebnikov, A. I.; *Polyhedron* **2006**, 25, 2683.
33. Lobbia, G. G.; Bonati, F.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 121.
34. Marta Ramilo Abrantes, PhD Thesis, Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa, 2004.
35. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370.
36. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716.
37. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S.; *New J. Chem.* **2004**, 28, 308.
38. Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; Fischer, J.; Mitschler, A.; *J. Organomet.* **1983**, 250, 291.
39. Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Galindo, A.; *Polyhedron*, **2009**, 28, 3929.
40. Herbert, M.; Álvarez, E.; Cole-Hamilton, D. J.; Montilla, F.; Galindo, A.; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5933.
41. Herbert, M.; Montilla, F.; Galindo, A.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5210.
42. Herbert, M.; Montilla, F.; Álvarez, E.; Galindo, A.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 6942.
43. Afsharpour, M.; Mahjoub, A. R.; Amini, M. M.; *Appl. Catal. A: Chem.*, **2007**, 327, 205.
44. C.I.A. Kiraz, L. Mora, L.S. Jimenez, *Synthesis* (2007) 92-96.
45. Thiel, W. R.; Eppinger, J.; *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696.
46. Djordjevic, C.; Vuletic, N.; Jacobs, B. A.; Lee-Renslo, M.; Sinn, E.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1798.
47. Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W.; *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237.
48. Thiel, W. R.; Angstl, M.; Hansen, N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 103, 5.
49. Carreiro, E. P.; Yong-En, G.; Burke, A. J.; *Inorg. Chim Acta* **2006**, 359, 1519.
50. Allen, F. H.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
51. Amarante, T. R.; Paz, F. A. A.; Gago, S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Rodrigues, A. E.; Abrantes, M.; *Molecules* **2009**, 14, 3610.

52. Brito, J. A.; Gómez, M.; Muller, G.; Teruel, H.; Clinet, J.-C.; Duñach, E.; Maestro, M. A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4278.
53. Glas, H.; Spiegler, M.; Thiel, W.R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275.
54. Herrmann, W. A.; Thiel, W. R.; Kuchler, J. G.; Behm, J.; Herdtweck, E.; *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1963.
55. Hinner, M. J.; Grosche, M.; Herdtweck, E.; Thiel, W. R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2251.
56. Schlemper, E. O.; Schrauzer, G. N.; Hughes, L. A.; *Polyhedron* **1984**, 3, 377.
57. Thiel, W. R.; Angstl, M.; Priermeier, T.; *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2373.
58. Thiel, W. R.; Priermeier, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1737.
59. APEX2, Data Collection Software (version 2.1-RC13), Bruker AXS, Delft, The Netherlands, 2006.
60. Cryopad, Remote monitoring and control (version 1.451), Oxford Cryosystems, Oxford, UK, 2006.
61. SAINT+, Data Integration Engine (version 7.23a), Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2005.
62. Sheldrick, G. M.; SADABS Version 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, **1998**, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
63. Sheldrick, G. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
64. Sheldrick, G. M.; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
65. Sheldrick, G. M.; SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Capítulo 6. Síntese e elucidação estrutural do material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]_n$ (HpypzA = [3-(piridin-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato) como catalisador heterogêneo na epoxidação de olefinas



Capítulo 6. Síntese e elucidação estrutural do material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpyzA})]_n$ (HpyzA = [3-(piridin-2-il)-1H-pirazol-1-il]acetato) como catalisador heterogêneo na epoxidação de olefinas.....199

6.1. Introdução.....	201
6.2. Resultados e Discussão.....	205
Preparação dos complexos	205
Descrição da estrutura cristalina	209
Epoxidação catalítica do <i>cis</i> -cicloocteno.....	216
6.3. Conclusões.....	225
6.4. Parte Experimental.....	226
Materiais e métodos	226
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ (1).....	227
$[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpyzA})]$ (2).....	227
$\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzEA})$ (3).....	228
$[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{pypzEA})_4]$ (4).....	228
Estudos de difração de raios-X	229
Epoxidação catalíticas de olefinas	237
6.5. Referências.....	239

6.1. Introdução

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados por combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas num único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas numa única substância. Os híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, óticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óxidos de molibdênio tem tido um particular interesse nestes últimos tempos devido a apresentarem-se com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, magnetismo, eletrônica, aplicações óticas, biomateriais, catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos¹⁻²⁶. Na concepção de novos materiais, os investigadores têm-se centrado na utilização da componente orgânica para alterar a microestrutura do óxido inorgânico. Desta forma, uma família muito grande de materiais tem sido preparada com estruturas que compreendem desde cadeias unidimensionais (1D), a folhas bidimensionais (2D) ou redes tridimensionais (3D), bem como simples clusters. Uma classe de materiais que tem atraído especial atenção é aquela em que o componente orgânico é um composto de azoto. Zubieta e seus colaboradores identificaram três subclasses para estes materiais com base na função da molécula orgânica, a saber: função de catião de carga compensadora, função de ligando ligado ao centro heterometálico e ainda função de ligando ligado diretamente ao molibdênio do oxocomplexo (Tabela 6.1 e Figura 6.1)^{1,2}.

Alguns exemplos de ligandos usados são 2,2'-bipiridina (2,2'-bipy)³⁻⁵, 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy)⁶⁻⁸, 2,2'-dipiridilamina⁹, 4,4'-dipiridilamina^{10,11}, 1,10-fenantrolina¹², 2-(1H-pirazol-3-il)piridina (pzpy)¹³, pirazina¹⁴, 2,4,6-tripiridiltriazina¹⁵, 1,2,3-triazole¹⁶ e 1,2,4-triazole¹⁷.

Tabela 6.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos com a subunidade orgânica a desempenhar diferentes funções (Ver Figura 6.1)

Função da subunidade orgânica	Composto
Catião de carga compensadora	[H ₂ en][Mo ₃ O ₁₀] (6.1.a)
	[4,4'-H ₂ bipy][Mo ₇ O ₂₂].H ₂ O (6.1.b)
Ligando coordenado ao metal	MoO ₃ (2,2'-bipy) (6.1.c)
	[Mo ₂ O ₆ (2,2'-bipy)] (6.1.d)
	[Mo ₃ O ₉ (2,2'-bipy) ₂] (6.1.e)
Ligando coordenado a um heterometal	[(Ni(2,2'-bipy) ₂ Mo ₄ O ₁₃] (6.1.f)
	[{Cu(en) ₂ } ₂ Mo ₈ O ₂₆] (6.1.g)
	[(Cu(4,4'-bipy) ₄ Mo ₈ O ₂₆] (6.1.h)
	[{Ni(4,4'-bipy) ₂ (H ₂ O) ₂ } ₂ Mo ₈ O ₂₆] (6.1.i)

Como catião de carga compensadora, as organodiaminas desempenham um papel semelhante aos componentes orgânicos dos zeólitos, aos óxidos mesoporosos e TMPOs. As características comuns que ligam estes diferentes materiais são os fenómenos críticos que também influenciam a biomineralização, nomeadamente, as ligações de hidrogénio e as interações hidrofóbicas-hidrofílicas^{1,2}.

As coordenações das estruturas poliméricas são caracterizadas pela existência de espaços vazios ocupados por aniões. Os óxidos de molibdénio quando presentes numa estrutura comportam-se como polianiões e, deste ponto de vista, a coordenação à subunidade catiónica podem servir como compensação de carga, bem como ocupação do espaço vazio, ou podem ainda ligar-se diretamente ao óxido de molibdénio como grupos terminais ou como pontes que ligam as unidades separadas de óxido de molibdénio em conjuntos maiores^{1,2}. Como já foi referido anteriormente, o componente orgânico pode desempenhar outras funções para além da função de catião de carga compensadora. Como ligando ligado diretamente a um metal, como por exemplo, o molibdénio, é responsável pelo crescimento da cadeia polimérica e como ligando ligado a outro centro heterometálico é responsável pela identificação de três subgrupos, a saber: 1) grupos discretos de óxidos de molibdénio polianiônicos ligados pela coordenação hetero metal-diamina; 2) cadeias de óxidos de molibdénio unidimensionais ligadas pela coordenação polimérica heterometal-diamina e 3) matrizes mistas uni, bi e tridimensionais de óxidos de molibdénio-heterometal com arranjo poliédrico^{1,2}. A Figura seguinte mostra alguns exemplos de compostos em que a subunidade orgânica apresenta as diferentes funções.

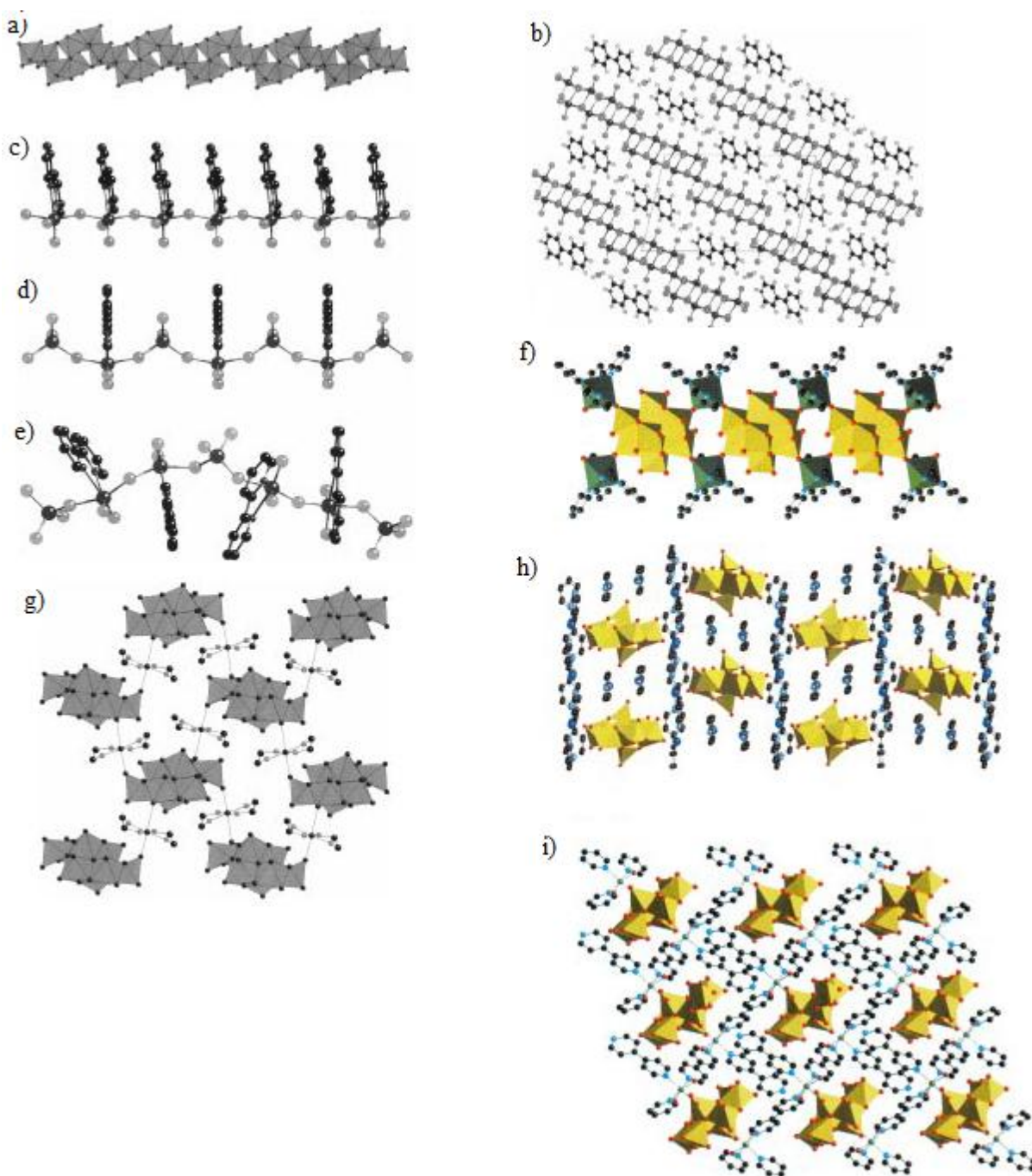


Figura 6.1. Representações esquemáticas de estruturas de compostos em que a subunidade orgânica comporta diferentes funções (ver Tabela 6.1)^{1,2}

A preparação convencional do híbrido orgânico de óxido de molibdênio consiste no tratamento hidrotérmico, a 160°-200°C, da solução aquosa que contém as moléculas orgânicas e a fonte de molibdênio, normalmente Na_2MoO_4 , MoO_3 ou $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$. Este método, frequentemente, proporciona a síntese de cristais estáveis adequados para difração de raios-X. Por outro lado, os rendimentos podem ser relativamente baixos e

podem-se ainda obter misturas de fases que necessitam, posteriormente, de uma separação mecânica.

A descarbonilação oxidativa de complexos tetracarbonílicos do tipo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L})$ ($\text{L}=2,2'$ -bipy, pzpy) pela reação com TBHP, à temperatura ambiente, origina os complexos microcristalinos de fórmula química $\text{MoO}_3(2,2'$ -bipy) e $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{pzpy})]$, com excelentes rendimentos^{27,28}. Nestes compostos, o fragmento $\{\text{MoO}_4\text{N}_2\}$ ocupa os vértices de um octaedro para formar cadeias 1D para o primeiro caso e espécies tetranucleares quadráticas para a segunda situação. A influência do direcionamento da estrutura das organodiaminas é bem ilustrada pelo facto dos mesmos compostos serem obtidos quando a mistura de MoO_3 , ligando orgânico e água, são hidrotermicamente tratadas a 160 °C³⁻¹³. Estudos preliminares têm mostrado que estes materiais são catalisadores ativos, seletivos e estáveis na epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizado como substrato padrão^{27,28}.

A hidrólise e a condensação de complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ é outra via potencialmente interessante na síntese de híbridos orgânicos baseados em oxocomplexos de molibdénio. Esta abordagem recorre a conceitos da química sol-gel, isto é, a hidrólise de uma ligação M – Cl num precursor molecular para originar espécies M-OH reativas que condensam através de reações de oxolação e/ou olação para originar clusters oxometálicos, oligómeros e polímeros unidos via pontes M-O-M e/ou pontes M-OH-M²⁹. O nosso grupo verificou que a reação entre $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'$ -bipy) com água, a 100-120 °C, origina o híbrido óxido de molibdénio/bipiridina $\{[\text{MoO}_3[2,2'$ -bipy)][$\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ com uma estrutura cristalina polimérica inorgânica 1D e polímeros orgânicos-inorgânicos ligados por pontes de hidrogénio³⁰. Um tratamento semelhante com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di}^t\text{BuBipy})$ ($\text{di}^t\text{BuBipy} = 4,4'$ -di-*tert*-butyl-2,2'-bipiridina) origina o complexo octanuclear $\{[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{di}^t\text{BuBipy})_4]\}$ com uma estrutura que compreende um núcleo puramente inorgânico, $[\text{Mo}_4(\mu^3\text{-OH})_2\text{O}_8(\mu^2\text{-O})_2]$ ligado a duas unidades binucleares – $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu^2\text{-O})_2(\text{OH})(\text{di}^t\text{BuBipy})]$ periféricas por ligações oxo em ponte³¹. Este complexo octanuclear exibiu uma atividade catalítica promissora na epoxidação de olefinas bioderivadas.

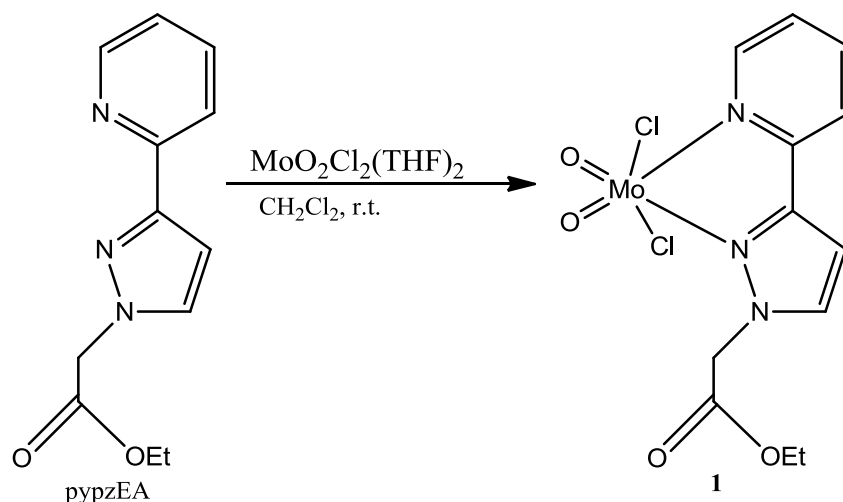
Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ (**1**) ($\text{pypzEA} = \text{etil}[(3\text{-piridin-2-il})\text{-}1H\text{-pirazol-1-il}]\text{acetato}$), que demonstrou uma excelente atividade catalítica na epoxidação de olefinas^{32,33}.

A reação do complexo **1** com água deu origem ao material híbrido de fórmula química $[Mo_2O_6(HpypzA)]_n$ (**2**) ($HpypzA = [3-(\text{piridin-2-il})-1H\text{-pirazol-1-il}]$ acetato), cuja estrutura foi determinada através de uma combinação de várias técnicas de difração de raios-X. O modo de coordenação do ligando pirazolilpiridina variou entre bidentado-N,N em **1** e bidentado-O,O em ponte em **2**. As propriedades catalíticas de **1**, **2** e do complexo oxodiperoxo correspondente $MoO(O_2)_2(pypzEA)$ (**3**) foram estudadas na epoxidação do *cis*-cicloocteno, utilizando TBPH ou H_2O_2 como agentes oxidantes.

6.2. Resultados e Discussão

Preparação dos complexos

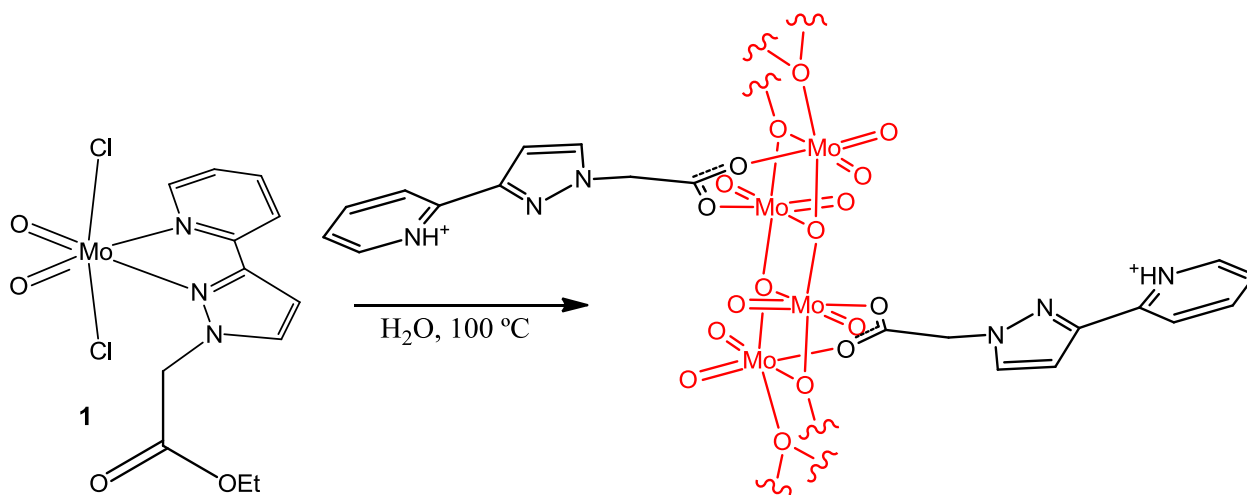
O composto $MoO_2Cl(pypzEA)$ (**1**) foi preparado como descrito na literatura, com apenas algumas pequenas alterações³³ (*Vide Parte Experimental*) (Esquema 6.1).



Esquema 6.1. Síntese do composto $MoO_2Cl(pypzEA)$ (**1**)

Posteriormente, a reação de $MoO_2Cl_2(pypzEA)$ (**1**) com água foi realizada por dois métodos distintos: método hidrotérmico e por refluxo. Na primeira situação, a reação ocorreu num autoclave de Teflon revestido a aço inoxidável (pressão autogênea, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 19 h), enquanto na segunda ocorreu em refluxo num sistema ao ar (12 h, num banho de óleo quente). Em ambos os casos obteve-se um sólido azul pálido, o qual foi recuperado por filtração, lavado com água e solventes orgânicos e seco em vácuo. Os resultados obtidos para os dois sólidos foram concordantes em todas as análises realizadas (análise elementar, FT-IR e DRXP), o que demonstra que o método por

refluxo não tem nenhuma influência significativa no produto de reação. As análises EDS confirmaram a ausência do Cl nos produtos. Com base nos dados obtidos pelas técnicas de caracterização e na estrutura cristalina descrita abaixo, verificou-se que o produto obtido tem a fórmula $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]_n$ (**2**), onde HpypzA = [3-(piridin-2-il)-1H-pirazol-1-il]acetato (Esquema 6.2).



Esquema 6.2. Síntese do material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]_n$ (**2**)

O espectro FT-IR do composto **2** exibe uma banda larga a 765 cm^{-1} e diversas bandas no intervalo $1000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao ligando pirazolilpiridina. No entanto, ao passo que o complexo **1** exibe uma banda muito forte a 1742 cm^{-1} - $\nu(\text{CO})$ - para o grupo éster; esta banda está ausente no espectro do complexo **2**, observando-se duas bandas fortes a 1606 e 1414 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento assimétrica e simétrica do grupo carboxílico, respectivamente. Estes resultados estão totalmente de acordo com a estrutura cristalina obtida a partir dos dados de DRXP (*Vide* Secção Parte experimental, pág. 229-236), que revela a presença de grupos HpypzA coordenados de um modo bidentado aos centros de molibdênio. A hidrólise das ligações Mo-Cl em $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{pypzEA})$ (**1**) origina HCl e ainda uma solução ácida (pH 1-3), o que provavelmente promove a hidrólise por catálise ácida do grupo éster do pypzEA ao respetivo acetato e etanol.

De um modo geral, utilizaram-se os resultados obtidos pela espectroscopia vibracional de complexos com ligandos de acetato, para se concluir sobre o tipo de coordenação do carboxilato, tendo em conta a diferença de frequência ($\Delta\nu$) entre as bandas de $\nu_{\text{assim}}(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)$ do respetivo grupo³⁴⁻³⁷. O valor de $\Delta\nu$ para o

complexo $[Mo_2O_6(HpypzA)]_n$ (**2**) é de 192 cm^{-1} , que está compreendido no intervalo esperado para a coordenação em ponte ($\Delta\nu = 100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$)⁶³⁻⁶⁹. Como referido abaixo, a estrutura cristalina de **2** contém octaedros distorcidos $\{MoO_6\}$ compreendendo três grupos μ^3 -oxo em ponte, dois grupos Mo=O terminais e um oxigênio resultante da ponte *syn-syn* ao grupo carboxílico do HpypzA. Com base nesta informação, as bandas de IR observadas a 900 , 918 , 939 e 948 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu(Mo=O)$, enquanto a banda forte e larga observada a 544 cm^{-1} corresponde ao $\nu(Mo-O-Mo)$.

O espectro de RMN de estado sólido para o núcleo ^{13}C , utilizando a técnica de polarização cruzada combinada com a rotação segundo o ângulo mágico (CP MAS) do complexo **2** confirma que a hidrólise do grupo éster em $MoO_2Cl(pypzEA)$ (**1**) ocorreu durante a reação com água (Figura 6.1). Assim, os picos esperados para o grupo etilo a 14 (CH_3) e 53 ppm (CH_2) estão ausentes no espectro de **2**, enquanto a ressonância do grupo carbonilo sofre um desvio de 167 ppm para **1** para 173 ppm para **2**. As restantes ressonâncias são facilmente atribuídas aos carbonos do NCH_2 e do ligando pirazolilpiridina (Figura 6.2).

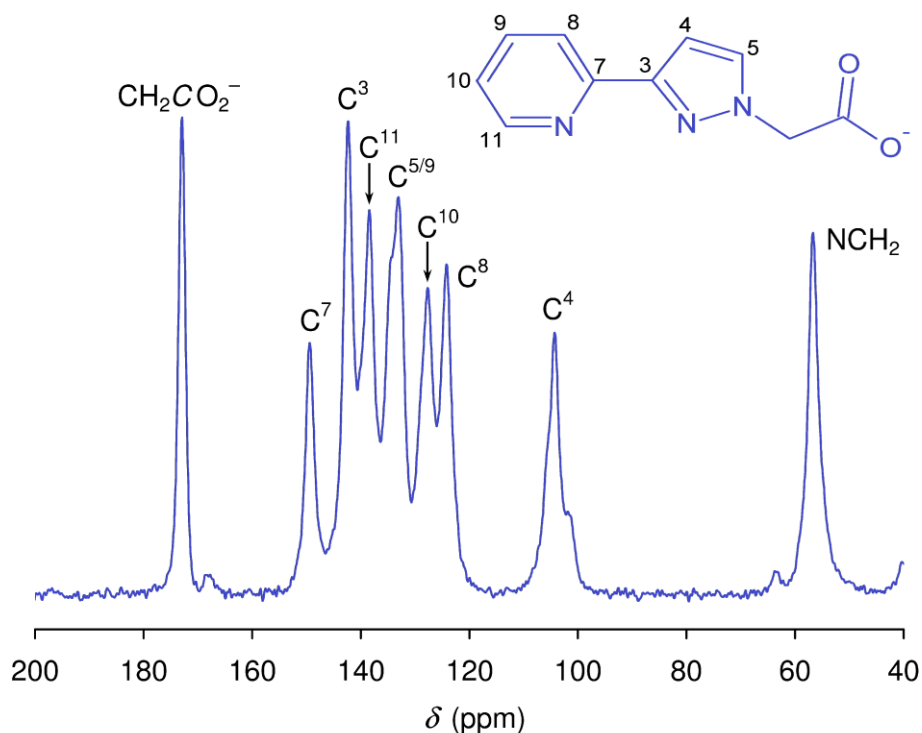


Figura 6.2. Espectro ^{13}C -RMN CP/MAS do complexo $[MoO_6(HpypzA)]_n$ (**2**)

Para comprovar a estabilidade do complexo $MoO_2Cl(pypzEA)$ (**1**) sob as condições reacionais utilizadas na epoxidação de olefinas, realizaram-se duas experiências em que o complexo foi tratado com uma solução de TBHP em decano (150

Descrição da estrutura cristalina

Tal como descrito na secção experimental, os detalhes estruturais de $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpyzA})]_n$ (2) só poderiam ser revelados usando uma combinação complexa de técnicas de difração de raios-X, estreitamente complementadas com a informação estrutural oriunda das técnicas de espectroscopia FT-IR e RMN ^{13}C CP/MAS e da análise elementar. A estrutura cristalina de 2 foi determinada por DRXP (Figura 6.3, *Vide Parte Experimental*) e os dados cristalográficos e de refinamento encontram-se na Tabela 6.5.

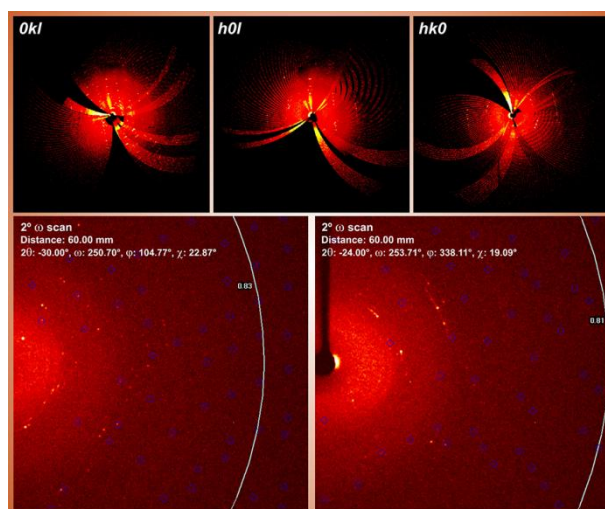


Figura 6.3. (Em cima) Imagens de precessão usando os dados adquiridos por DRX a 150 (2) K das zonas (0kl), (h0l) e (hk0). (Em baixo) Duas imagens individuais adquiridas por DRX a 150 (2) K e com 360 s de exposição de quadro (*nota*: o valor ω indicado na imagem corresponde à localização inicial do cristal). A sobreposição das reflexões esperadas é indicada como círculos azuis

A característica mais surpreendente é a presença de um polímero híbrido unidimensional, $\infty^1[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpyzA})]_n$, paralelo ao eixo da célula unitária como representado na Figura 6.5.a. Após uma pesquisa na literatura e na Base de Dados da Cambridge (CSD, versão 5.32 com cinco atualizações)^{40,41} verificou-se que existem poucas estruturas relacionadas: $[\text{Mo}_3\text{O}_9(1,10\text{-fenantrolina})_2]_n$ descrito por Zhou *et al.*¹², $[\text{MoO}_3(2,2'\text{-bipy})]_n$, $[\text{Mo}_2\text{O}_6(2,2'\text{-bipy})]_n$ e $[\text{Mo}_3\text{O}_9(2,2'\text{-bipy})_2]_n$ relatado por Zubieta *et al.*³, $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(2,2'\text{-bipy})_3]_n$ descrito por Koo *et al.*⁴ e $\{[\text{MoO}_3(2,2'\text{-bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ muito recentemente descrito por Gonçalves *et al.*³⁰ (Figura 6.4).

A última estrutura contém uma cadeia puramente inorgânica e neutra - $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})$, com base na partilha de octaedros do tipo $\{\text{MoO}_6\}$, tal como acontece em 2; mas, neste caso, esta estrutura não é um híbrido verdadeiro uma vez que a água ocupa

a sexta posição da coordenação. Um sal correspondente foi descrito na década de 80 por Toraya *et al.*⁴², em que o anião puramente inorgânico, com dimetilamônio, co-cristaliza com a cadeia óxida de Mo⁶⁺. Sendo assim, no nosso conhecimento, o composto [Mo₂O₆(HpypzA)] (2) constitui o primeiro exemplo de um polímero híbrido com um núcleo óxido de Mo(VI) puramente octaédrico (Figura 6.5).

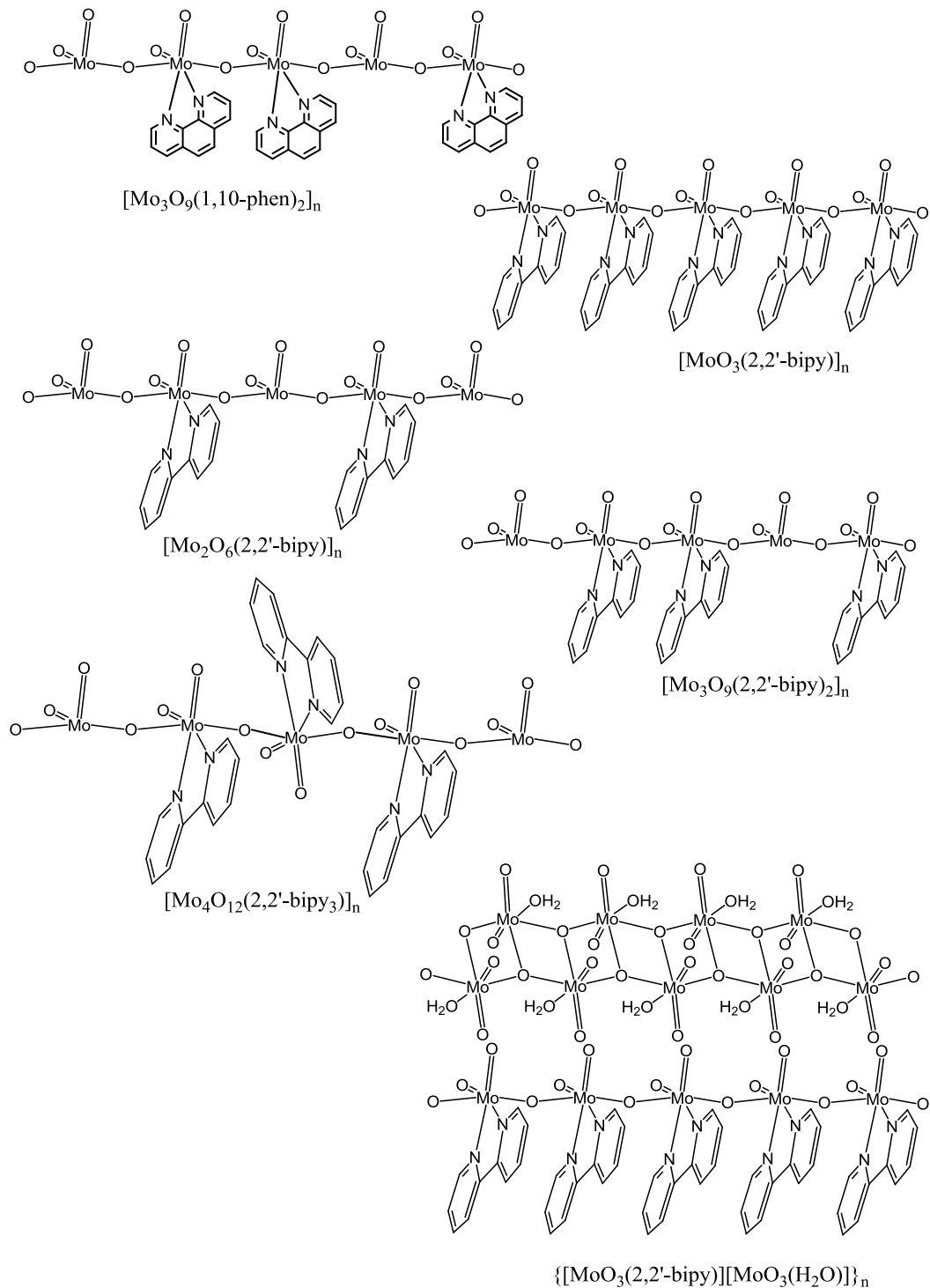


Figura 6.4. Estruturas de $[Mo_3O_9(1,10\text{-fenantrolina})_2]_n$,¹² $[MoO_3(2,2'\text{-bipy})]_n$,³ $[Mo_2O_6(2,2'\text{-bipy})]_n$,³ $[Mo_3O_9(2,2'\text{-bipy})_2]_n$,³ $[Mo_4O_{12}(2,2'\text{-bipy}_3)]_n$ ⁴ e $\{[MoO_3(2,2'\text{-bipy})][MoO_3(H_2O)]\}_n$ ³⁰

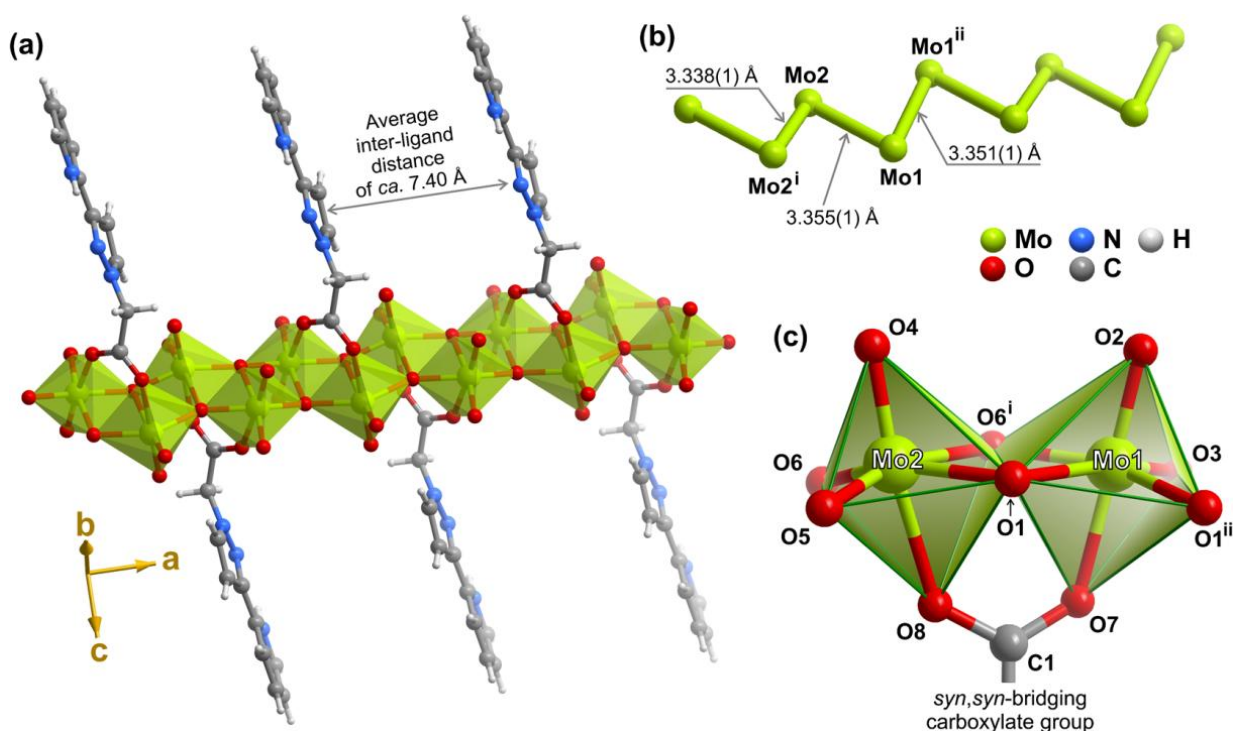


Figura 6.5. (a) Representação esquemática do complexo polimérico unidimensional ∞ $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ presente no cristal **2**, paralelo ao eixo-a da célula unitária e composto por octaedros distorcidos de $\{MoO_6\}$. (b) Ampliação do núcleo da cadeia híbrida óxida de Mo^{6+} enfatizando as distâncias intermetálicas $Mo \dots Mo$. (c) Fração da cadeia híbrida enfatizando os dois octaedros $\{MoO_6\}$ cristalograficamente independentes ligados através dos dois átomos de oxigênio μ_3 em ponte, O1 e O6. O sistema de rotulagem atômica é fornecido para todos os átomos que compõem a coordenação poliédrica. Ver comprimentos de ligação selecionados e ângulos associados a estes dois ambientes de coordenação (Tabela 6.1). Transformações de simetria usadas para originar átomos equivalentes:

(i) $-x, -y, I-z$, (ii) $I-x, -y, I-Z$ ^(a)

Uma característica estrutural importante que diferencia este polímero híbrido dos descritos diz respeito à unidade básica de construção do mesmo. A unidade assimétrica (Figura 6.6) é constituída por dois centros metálicos cristalograficamente independentes ligados em ponte *syn, syn* com o grupo carboxílico (Figura 6.5.c). Este arranjo estrutural promove a formação de uma unidade dimérica secundária de construção (SBU), com uma distância intermetálica $Mo1 \dots Mo2$ de 3.355(1) Å (Figura 6.5.b). O polímero é, finalmente, formado pela repetição periódica (através de simetria de inversão) destes SBUs diméricos ao longo do eixo-a da célula unitária, impondo separações adicionais $Mo1 \dots Mo1^{ii}$ e $Mo2 \dots Mo2^i$ de 3.351(1) e 3.338(1) Å, respectivamente (transformações de simetria; (i) $x, 1 + y, z$; (ii) $x, y, z - 1$). Isto contrasta com o observado na maioria das estruturas conhecidas até ao momento, onde SBUs inorgânicos e tetraédricos como

{MoO₄} intercalam de uma forma periódica dando monómeros híbridos com o ligando orgânico (p.e., [Mo₂O₆(2,2'-bipy)]_n e [Mo₃O₉(2,2'-bipy)₂]_n³. Em [MoO₃(2,2'-bipy)]_n, um material que não contém os SBUs tetraédricos acima mencionados, {MoO₄}, observa-se que os ligandos orgânicos em monómeros adjacentes estão apenas ligeiramente torcidos de modo a minimizar a repulsão estérica³. Inversamente, em **2**, as moléculas consecutivas de HpyzA estão exatamente localizadas em locais opostos, como representado na Figura 6.5.a.

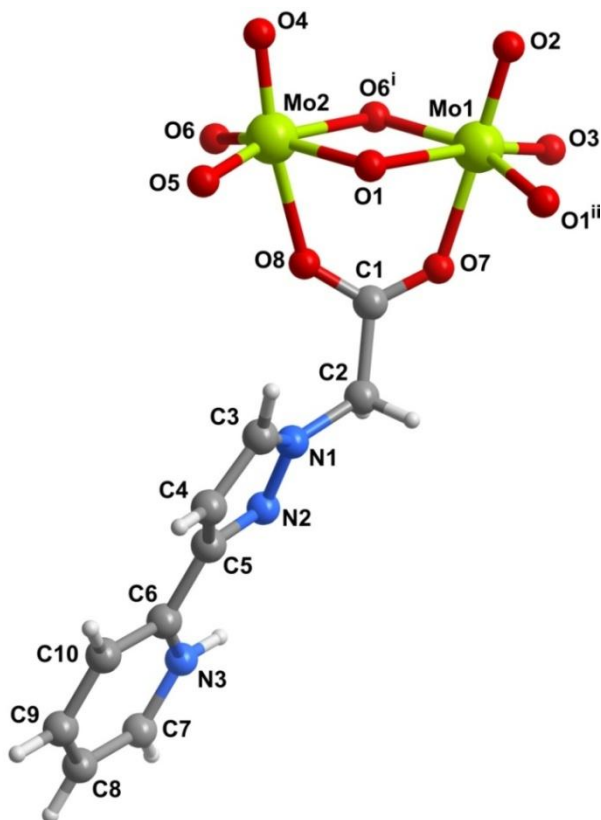


Figura 6.6. Unidade assimétrica de [Mo₂O₆(HpyzA)] (**2**) que mostra todos os átomos, que não os de hidrogênio. O octaedro {MoO₆} está completo para melhor compreensão. Transformações de simetria usadas para originar átomos equivalentes: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $-x, -y, -z$.

Os ambientes de coordenação dos dois centros Mo⁶⁺ cristalograficamente independentes são muito semelhantes, em que cada um está coordenado a três oxigênio por pontes- μ^3 , dois grupos Mo=O terminais e um oxigênio resultante da ponte *syn-syn* ao grupo carboxílico do HpzpyA. Estes ambientes de coordenação assemelham-se a octaedros distorcidos (Figura 6.5.c): enquanto os ângulos octaédricos *trans*, O-Mo-O (internos), se encontram na gama de 149,5(15)-175,7(13)° (amplitude de *ca.* 26,2°), os ângulos *cis* estão na gama 75,0(13) – 106,6(16)° (amplitude de *ca.* 31,6°); os

comprimentos de ligação Mo-O variam entre 1.679(14) para 2.42(3) Å (amplitude de ca. 0.74 Å) (Tabela 6.2).

Tabela 6.2. Distâncias de ligação selecionadas (em Å) e ângulos (em graus) para os dois ambientes de coordenação cristalograficamente independentes de Mo^{6+} presentes no composto $[Mo_2O_6(HpypzA)](2)^{(a)}$

Mo1–O1	2.42(3)	Mo2–O1	1.91(4)
Mo1–O1 ⁱⁱ	1.91(4)	Mo2–O4	1.689(18)
Mo1–O2	1.72(2)	Mo2–O5	1.679(14)
Mo1–O3	1.69(2)	Mo2–O6	1.95(4)
Mo1–O6 ⁱ	1.95(4)	Mo2–O6 ⁱ	2.28(3)
Mo1–O7	2.10(3)	Mo2–O8	2.19(3)
O1–Mo1–O1 ⁱⁱ	79.1(14)	O1–Mo2–O4	101.4(15)
O1–Mo1–O2	96.9(11)	O1–Mo2–O5	93.4(16)
O1 ⁱⁱ –Mo1–O2	94.4(14)	O1–Mo2–O6	149.5(15)
O1–Mo1–O3	171.2(12)	O1–Mo2–O6 ⁱ	79.1(14)
O1 ⁱⁱ –Mo1–O3	97.6(16)	O1–Mo2–O8	76.8(14)
O1–Mo1–O6 ⁱ	75.0(13)	O4–Mo2–O5	100.0(14)
O1 ⁱⁱ –Mo1–O6 ⁱ	152.7(14)	O4–Mo2–O6	98.0(15)
O1–Mo1–O7	79.1(12)	O4–Mo2–O6 ⁱ	94.7(12)
O1 ⁱⁱ –Mo1–O7	83.4(15)	O4–Mo2–O8	170.5(12)
O2–Mo1–O3	91.5(11)	O5–Mo2–O6	106.2(16)
O2–Mo1–O6 ⁱ	97.3(14)	O5–Mo2–O6 ⁱ	164.6(15)
O2–Mo1–O7	175.7(13)	O5–Mo2–O8	89.4(15)
O3–Mo1–O6 ⁱ	106.6(16)	O6–Mo2–O6 ⁱ	76.0(14)
O3–Mo1–O7	92.4(12)	O6–Mo2–O8	80.2(14)
O6 ⁱ –Mo1–O7	83.3(14)	O6 ⁱ –Mo2–O8	75.8(12)

Mesmo que as amplitudes observadas para estes parâmetros físicos fossem muito grandes, uma pesquisa, sobre os parâmetros geométricos do octaedro $\{MoO_6\}$, no CSD mostrou que os comprimentos de ligação podem estar compreendidos entre 1.59 – 2.67 Å (a partir de 2247 acessos na base de dados). A dispersão nos ângulos de ligação é ainda maior, mas um número significativo de estruturas mostram ângulos octaédricos, O-Mo-O, acima de 70°, o que é concordante com o observado para o composto $[Mo_2O_6(HpypzA)](2)$. Como representado na Figura 6.5.c, os planos equatoriais dos dois octaedros $\{MoO_6\}$ são compostos por três grupos óxidos em pontes- μ^3 (O₁ e O₆) e um grupo Mo=O terminal (O₃ para Mo₁ e O₅ para Mo₂), com as posições apicais ocupadas por uma ponte *syn*, *syn* ao grupo carboxílico e pelas frações Mo=O restantes. A influência *trans* dos últimos grupos não é, notavelmente, muito forte: enquanto em **2** os dois centros metálicos são criados a partir do seu plano equatorial médio a *ca.* de 0.16 e

0.29 Å (para Mo₁ e Mo₂) de O₂ e O₄, respetivamente; uma pesquisa no CSD revelou que os valores típicos têm uma média de *ca.* 0.49 Å.

O pacote do polímero híbrido ∞¹[Mo₂O₆(HpypzA)] para formar a estrutura cristalina de **2** é mediada por uma série de interações supramoleculares. As mais marcantes surgem da interdigitação entre polímeros adjacentes, o que promove a ocorrência de interações π-π fortes entre anéis adjacentes [3-(piridínio-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato (Figura 6.7.b e 6.3, *Vide* Parte Experimental): as distâncias inter-centros encontram-se entre 3.55(3) – 3.85(3) Å (Tabela 6.3) com os anéis vizinhos formado assim um arranjo linear paralelo ao eixo-a da célula unitária.

Tabela 6.3. Interações supramoleculares presentes no composto **2** (distâncias em Å e ângulos em °)^{a,b}

D–H···A	<i>d</i> (D···A)	<(DHA)
N3–H3···O5 ⁱ	2.88(5)	158
C4–H4···O3 ⁱⁱ	3.18(6)	160
C9–H9···O4 ⁱⁱⁱ	3.14(6)	126
C10–H10···O3 ⁱⁱ	3.21(6)	148
Interações π-π	Distância inter-centros	
Cg ₁ ···Cg ₂ ^{iv}	3.55(3)	
Cg ₁ ···Cg ₂ ^v	3.85(3)	

^a Transformações de simetria usadas para originar átomos equivalentes: (i) *x, I+y, z*; (ii) *x, y, -I+z*; (iii) *-x, -y, -z*; (iv) *-x, I-y, -z*; (v) *I-x, I-y, -z*.

^b Centros de gravidade (Cg) (*Vide* Figura 6.13 na Parte Experimental): Cg₁ = N1, N2, C3, C4 e C5; Cg₂ = N3, C6, C7, C8, C9 e C10.

Além disso, as moléculas HpzpyA estão envolvidas em pontes de hidrogénio fortes (N⁺-H···O) e fracas (C-H···O) com átomos de oxigénio pertencentes a polímeros adjacentes (Figura 6.7.a; ver Tabela 6.3 – características geométricas das interações supramoleculares).

Enquanto a última ligação fraca referida ocorre essencialmente dentro das camadas supramoleculares bidimensionais formadas pelas referidas interações π-π, a ligação de hidrogénio forte promove ligações eficazes entre tais camadas (Figura 6.3).

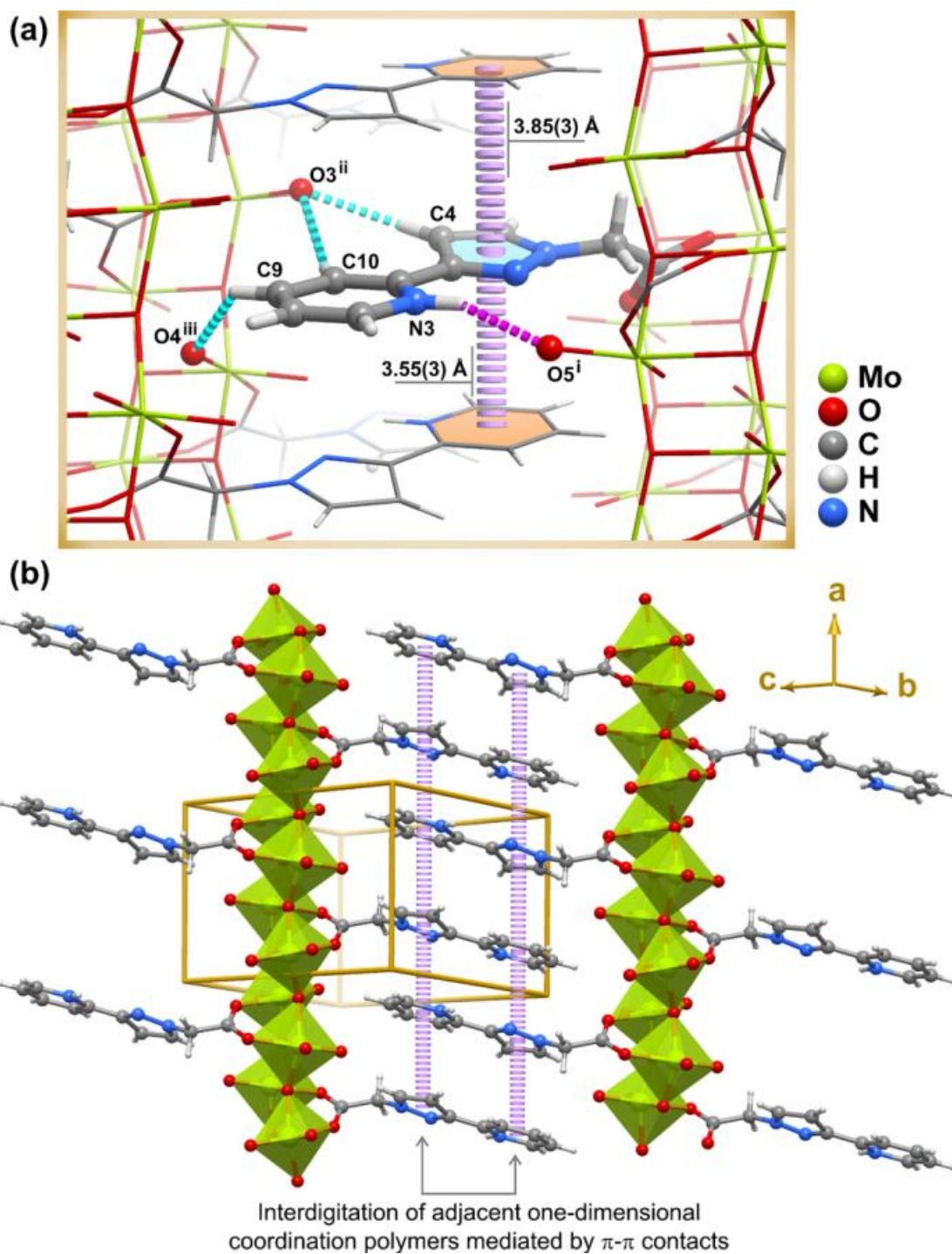


Figura 6.7. Representação esquemática das interações supramoleculares em $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (2).

(a) Ambiente químico da fração [3-(piridínio-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato, mostrando o contato supramolecular forte ($N^+ \cdots H \cdots O$ - linha tracejada rosa) e o contato supramolecular fraco ($C-H \cdots O$ - tracejadas leves linhas azuis) em que esta molécula está envolvida com os polímeros vizinhos $\infty^1[Mo_2O_6(HpypzA)]$. Para mais detalhes sobre os contatos geométricas supramoleculares ver Tabela 3. Códigos de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes:

(i) $x, 1 + y, z$, (ii) $x, y, z - 1 +$, (iii) $-x, -y, -z$.

(b) Empacotamento fechado de dois polímeros adjacentes $\infty^1[Mo_2O_6(HpypzA)]$ enfatizando a interação $\pi - \pi$ entre os anéis das moléculas coordenadas HpypzA.

Epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno

O desempenho catalítico do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ (**2**) foi estudado em reações de epoxidação, em fase líquida, utilizando *cis*-cicloocteno (Cy) como o substrato modelo, TBHP ou H_2O_2 como oxidante e, opcionalmente, acetonitrilo (MeCN), *n*-hexano (hex), decano (dec), 1,2-dicloroetano (DCE), acetato de etilo (EtOAc) ou etanol (EtOH) como co-solvente, a 55 °C. As misturas reacionais eram monofásicas [líquido (L)], bifásicas [L-L ou L-sólido (S)] ou trifásicas (L-L-S) dependendo do tipo de oxidante e co-solvente usados que afeta a estabilidade catalítica e a solubilidade. Há que realçar que o 1,2-epoxiciclooctano (CyO) foi sempre o único produto de reação obtido e que esta reação, sem adição de catalisador, apresenta sempre uma conversão inferior a 10%, ao fim de 24 h. Foram feitas várias tentativas com o intuito de identificar as espécies ativas envolvidas nesta reação modelo.

A primeira reação catalítica com o complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ (**2**) foi realizada usando uma solução de TBHP em decano (TBHPdec) como fonte de oxigénio e obteve-se uma conversão ao respetivo epóxido de 57% ao fim de 24 h. Comparando este resultado com os da literatura relativos a catalisadores heterogéneos de molibdénio análogos, verifica-se que a atividade catalítica de **2** é intermédia entre a do polímero $\{[\text{MoO}_3(2,2'\text{-bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (49% de conversão a CyO ao fim de 48 h)³⁰, e as espécies polinucleares $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{pzpy})_4]$ e $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{pypzEA})_4]$ (92% e 100% de conversão a CyO ao fim de 24 h, respetivamente)²⁸. Para o composto **2**, temos ainda que, quando a mistura reacional foi diluída em decano (sistema TBHPdec/dec), a reação abrandou dando apenas uma conversão de 26%, ao fim de 24 h (Figura 6.8) o que, em parte, se deve à menor concentração do catalisador. Obteve-se uma conversão idêntica (24%) quando se usou hexano como co-solvente. Obteve-se 74% de conversão quando se utilizou o dicloroetano como co-solvente. Esta tendência é facilmente explicada tendo em conta a polaridade dos solventes: os momentos dipolares (medidos a 25 °C) seguem a ordem dicloroetano (1.8 D) \gg decano ou hexano ($<0.1\text{D}$)^{43,44}. A maior conversão ao 1,2-epoxiciclooctano foi observada para o solvente com maior polaridade, o dicloroetano, o que se deve aos efeitos favoráveis competitivos de adsorção sobre a superfície do catalisador. Um efeito semelhante para o solvente foi observado quando se utilizou o complexo $\{[\text{MoO}_3(2,2'\text{-bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ como catalisador na mesma

reação em condições semelhantes (conversão a CyO de 62% e 34% para o dicloroetano e hexano, respetivamente, ao fim de 48h)³⁰.

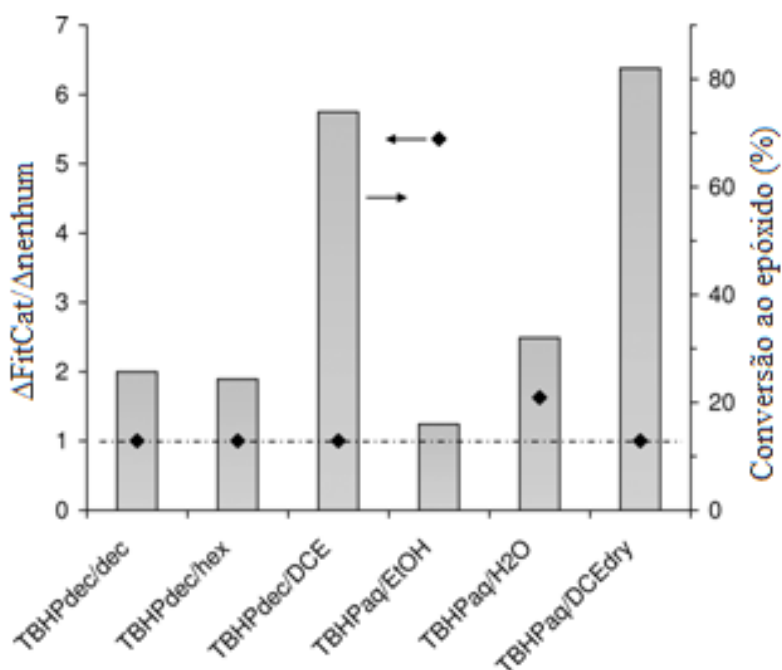


Figura 6.8. Conversões a CyO e contribuições catalíticas para a epoxidação do Cy a 55 °C utilizando **2** e diferentes sistemas oxidante/co-solvente (para $\Delta_{FitCat}/\Delta_{nenhum} > 1$ verifica-se a existência de uma contribuição catalítica homogénea)

Todos os sistemas estudados de TBHPdec/co-solvente foram bifásicos L (incolors)-S, e foi possível recuperar, pelo menos, 92% da massa inicial de $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**) por centrifugação, após um ciclo catalítico de 24 h. Os sólidos recuperados possuem a mesma cor que **2** (azul pálido) e os seus respetivos espectros de FT-IR ATR são todos semelhantes (Figura 6.9 – o sólido recuperado do sistema TBHPdec/DCE está designado por **2_TBHPdec_DCE**).

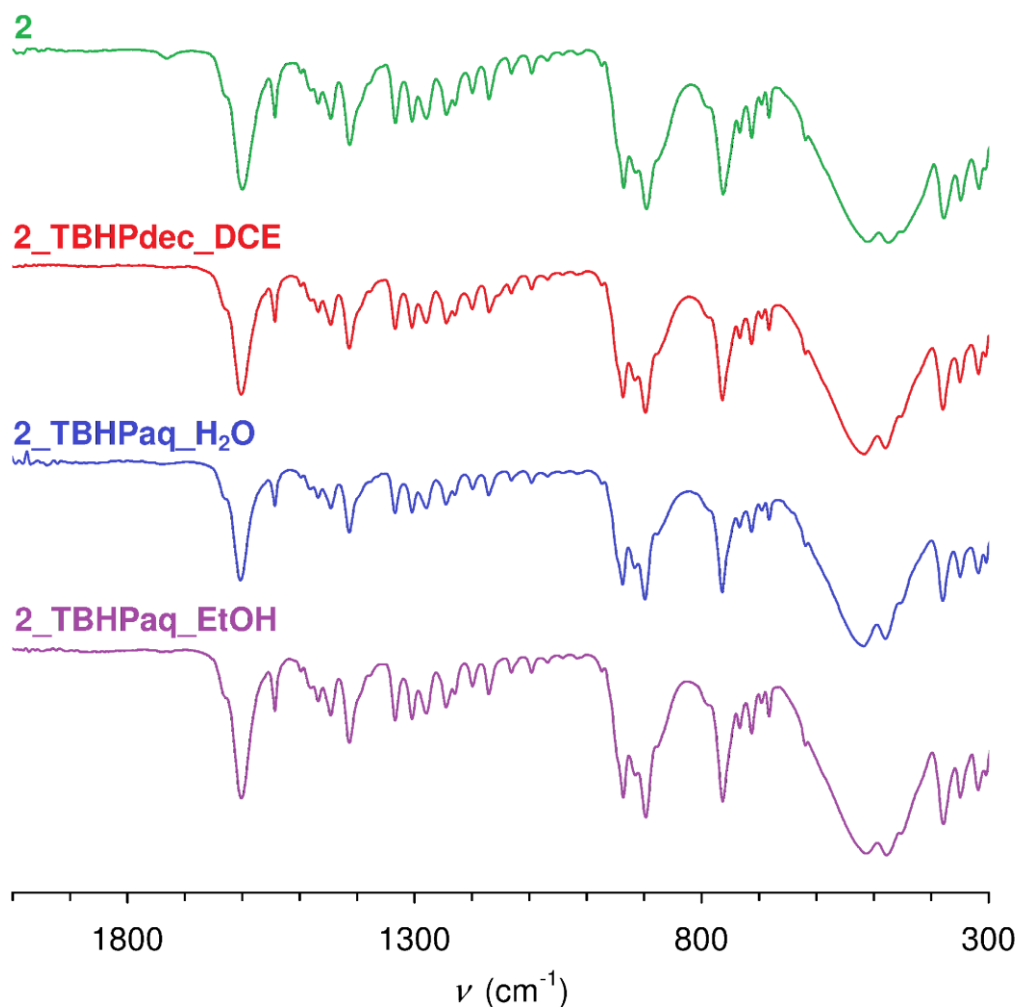


Figura 6.9. Espectros FT-IR ATR de **2** e dos sólidos recuperados após ciclos catalíticos (epoxidação do Cy) durante 24 h

Para todos os co-solventes investigados, o teste ensaio Filt (ver Secção Experimental para mais detalhes) deu um valor de $\cong 1$ para $\Delta\text{FiltCat}/\Delta\text{nenhum}$, o que sugere que a reação catalítica é, quanto à sua natureza, heterogénea (Figura 6.8). O sólido recuperado **2_TBHPdec_DCE** foi reutilizado num segundo ciclo catalítico de 24h e a conversão a CyO obtida foi idêntica à obtida no primeiro ciclo (74% e 80% para o primeira e segundo ciclos, respetivamente). Estes resultados sugerem que **2** é um catalisador heterogéneo bastante estável sob as condições reacionais aplicadas.

Do ponto de vista económico e ambiental, o TBHPaq é um agente oxidante preferível ao TBHPdec. A Figura 6.10 mostra os resultados obtidos usando o composto **2** como catalisador, o TBHPaq como agente oxidante e, opcionalmente, o EtOAc, EtOH, MeCN ou H₂O como co-solventes. Para esta fonte de oxigénio verifica-se que os resultados foram todos inferiores a 33% após 24 h de reação.

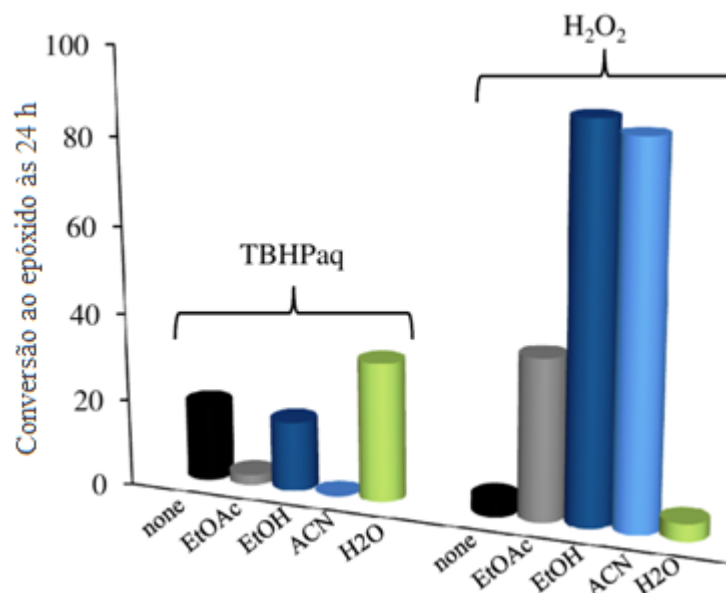


Figura 6.10. Epoxidação do *cis*-cicloocteno a 55°C com TBHPaq ou H₂O₂ na presença de diferentes co-solventes

A adição de água ao sistema TBHPaq/sem solvente reforçou a produção de CyO, ao fim de 24h – a conversão aumentou de 18% (sistema TBHPaq/sem solvente) para 32% (sistema TBHPaq/H₂O), possivelmente devido ao aumento da quantidade de catalisador dissolvido (discutido abaixo). Todos os sistemas de TBHPaq/sem solvente continham uma fase sólida (Tabela 6.4) e conseguiu-se recuperar, por centrifugação, mais de 80% da massa de $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**) nestes sistemas. Os espectros de FT-IR ATR destes sólidos são, novamente, semelhantes ao espectro do **2** o que demonstra que o último é bastante estável nas condições reacionais (Figura 6.9 – curvas designadas por **2_TBHPaq_H2O** e **2_TBHPaq_EtOH** para os sistemas TBHPaq/(H₂O ou EtOH, respetivamente). Estes resultados são concordantes com os observados para o sistema **2**/TBHPdec/co-solvente o que reforça o facto da natureza do co-solvente parecer não afetar a estabilidade catalítica. Por outro lado, em contraste com o observado para o sistema TBHPdec/co-solvente, no caso do sistema TBHPaq/co-solventes, não se conseguiu estabelecer uma relação entre a atividade catalítica e a polaridade do co-solvente (volume reacional total constante): a conversão a CyO, ao fim de 24 h, diminui segundo a ordem H₂O (32%) > EtOH (16%) > EtOAc (2%) \cong MeCN (<1%) enquanto o momento dipolar (medido a 25 °C) segue a ordem MeCN (cerca de 3.5 D) \gg EtOAc, H₂O ou EtOH (1.7-1.9 D)^{72,73}.

Para o sistema TBHPaq/(EtOH ou H₂O), o teste ensaio Filt deu um valor de

$\Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{nenhum}} > 1$ e $0.5 < \Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{Cat}} < 1$, o que mostra que a reação catalítica é essencialmente, quanto à sua natureza, homogênea. A baixa atividade catalítica observada para o sistema (homogêneo) **2**/TBHPaq/co-solvente, em comparação com o sistema (heterogêneo) **2**/TBHPdec/co-solvente pode ser consequência da baixa solubilidade catalítica (pequena concentração de espécies ativas) e/ou dos efeitos competitivos entre o solvente e os reagentes na coordenação ao centro metálico ativo (no segundo sistema mencionado, como a água está ausente ou é apenas residual, os co-solventes podem não estar coordenados).

Tabela 6.4. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com TBHPaq ou H₂O₂aq, na presença de **1** – **3**, a 55 °C

	TBHPaq				H ₂ O ₂			
	EtOH		H ₂ O		EtOH		H ₂ O	
	Fases ^a	Y ^b (%)	Fases ^a	Y ^b (%)	Fases ^a	Y ^b (%)	Fases ^a	Y ^b (%)
1	L(cl)/S(py)	61	L(y)/L(cl)/S(py)	92	L(y)	88	L(y)/L(cl)/S(y)	2
2	L(cl)/S(lb)	16	L(cl)/L(cl)/S(lb)	32	L(y)	89	L(cl)/L(y)	4
3	L(cl)/S(py)	49	L(cl)/L(cl)/S(py)	61	L(y)	97	L(y)/L(cl)/S(y)	2

^a Características das misturas reacionais; L = fase líquida, S = fase sólida; as cores de cada fase encontram-se indicadas entre parêntesis (cl=sem cor; y=amarelo; py=amarelo pálido; lb=azul claro); da esquerda para a direita é a fase L menos densa (superior), a fase L mais densa (inferior) e a fase S (quando aplicável)

^b Y = Conversão a CyO ao fim de 24 h de reação.

Para melhor compreensão da atividade catalítica do composto [Mo₂O₆(HpyzA)] (**2**) fez-se também o estudo catalítico dos compostos mononucleares MoO₂Cl₂(pypzEA) (**1**) e MoO(O₂)(pypzEA) (**3**) usando o sistema TBHPaq/(EtOH ou H₂O), a 55 °C. Para ambos os catalisadores obtiveram-se melhores resultados no sistema TBHPaq/H₂O do que no sistema TBHPaq/EtOH (Tabela 6.4). Em contrapartida, obtiveram-se conversões mais altas, ao fim de 24 h, para os catalisadores **1** e **3** na presença de co-solventes do que para o catalisador **2**, possivelmente devido às diferenças na estabilidade do catalisador e da natureza das espécies ativas envolvidas (discutido abaixo).

Os sistemas (**1,3**)/TBHPaq/H₂O são trifásicos L-L-S enquanto os (**1,3**)/TBHPaq/EtOH são bifásicos L-S. Os sólidos recuperados (designados por **X_TBHPaq_Y**, onde **X** = complexo **1** ou **3** e **Y** = EtOH ou H₂O) são amarelo pálido e os respectivos espectros FT-IR ATR (Figura 6.11) semelhantes ao espectro do complexo octanuclear [Mo₈O₂₄(pzpyEA)₂] (**4**).

Contrastando com o observado para o complexo $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**), os complexos $MoO_2Cl_2(pypzEA)$ (**1**) e $MoO(O_2)(pypzEA)$ (**3**) são instáveis quando o TBHPaq é a fonte de oxigênio. Para comparação, a reação do Cy no sistema **4**/TBHPaq/ H_2O , a 55 °C, dá uma conversão a CyO de 74% (ao fim de 24 h) o que é um valor mais alto do que o obtido para o sistema **2**/TBHPaq/ H_2O (32%). A mistura reacional para o sistema **4**/TBHPaq/ H_2O foi trifásica L-L-S (tal como no sistema **2**/TBHPaq/ H_2O) e recuperou-se 8% da massa do sólido (designado por **4_TBHPaq_H₂O**). O espectro FT-IR ATR deste sólido é semelhante ao do complexo **4** (Figura 6.11).

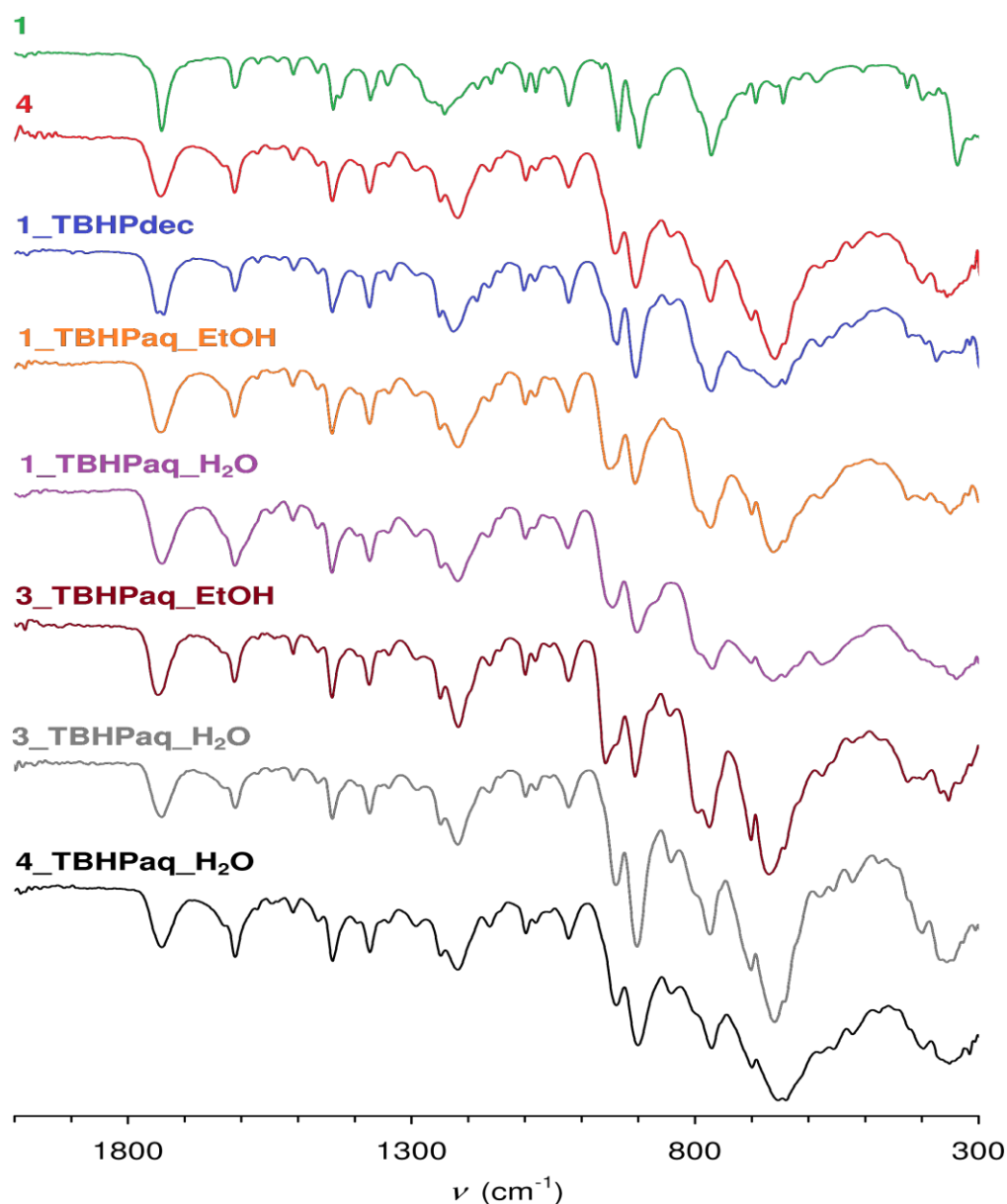


Figura 6.11. Espectros de FT-IR ATR dos compostos $MoO_2Cl_2(pypzEA)$ (**1**), $[Mo_8O_{24}(pzpyEA)_2]$ (**4**) e dos sólidos recuperados após ciclos catalíticos (epoxidação do Cy) de 24 h

O teste ensaio Filt realizado para o sistema 4/TBHPaq/H₂O deu $\Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{nenhum}} = 5$ e $\Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{Cat}} = 1$, o que indica que a reação catalítica é, quanto à sua natureza, homogénea. Consequentemente, pode-se concluir, com alguma certeza, que os compostos [Mo₂O₆(HpypzA)] (**2**) e **4** são catalisadores homogéneos bastante estáveis.

Para o sistema 1/TBHPaq/H₂O obteve-se uma conversão (92%) semelhante à obtida para o sistema 1/TBHPdec/sem co-solvente (98%) (Tabela 6.4). Para este último sistema, o sólido recuperado apresenta um FT-IR ATR bastante similar ao obtido para o complexo **4** (Figura 6.11), o que era esperado uma vez que este complexo foi preparado através da mesma reação (1/Cy/TBHPdec/sem co-solvente/55 °C/24 h) mas numa proporção cerca de 13 vezes maior. Por outro lado, foi possível isolar um sólido amarelo (designado por **1_TBHPdecLiq**) da mistura reacional (*Vide* Secção Experimental para mais detalhes) cujo espectro FT-IR ATR é semelhante ao do complexo **3** (Figura 6.12). Como já foi referido, quando se aumenta a escala da reação e não se adiciona olefina, o complexo MoO(O₂)(pypzEA) (**3**) precipita e consegue-se isolá-lo com um rendimento satisfatório. Em jeito de conclusão, as misturas reacionais baseadas no sistema 1/TBHP origina misturas com os complexos **3** e [Mo₈O₂₄(pypzEA)₄] (**4**); no caso de sistemas do tipo 2/TBHP não se observa qualquer coloração amarela; este é um catalisador bastante estável que não pode ser preparado *in situ* durante a reação catalítica do Cy com TBHP (**2** é sintetizado a partir da mistura 1/H₂O sem oxidante). As Figuras 6.11 e 6.12 ilustram a química dos complexos de **1**, **2**, **3** e **4** no que diz respeito ao tratamento com água e/ou TBHP.

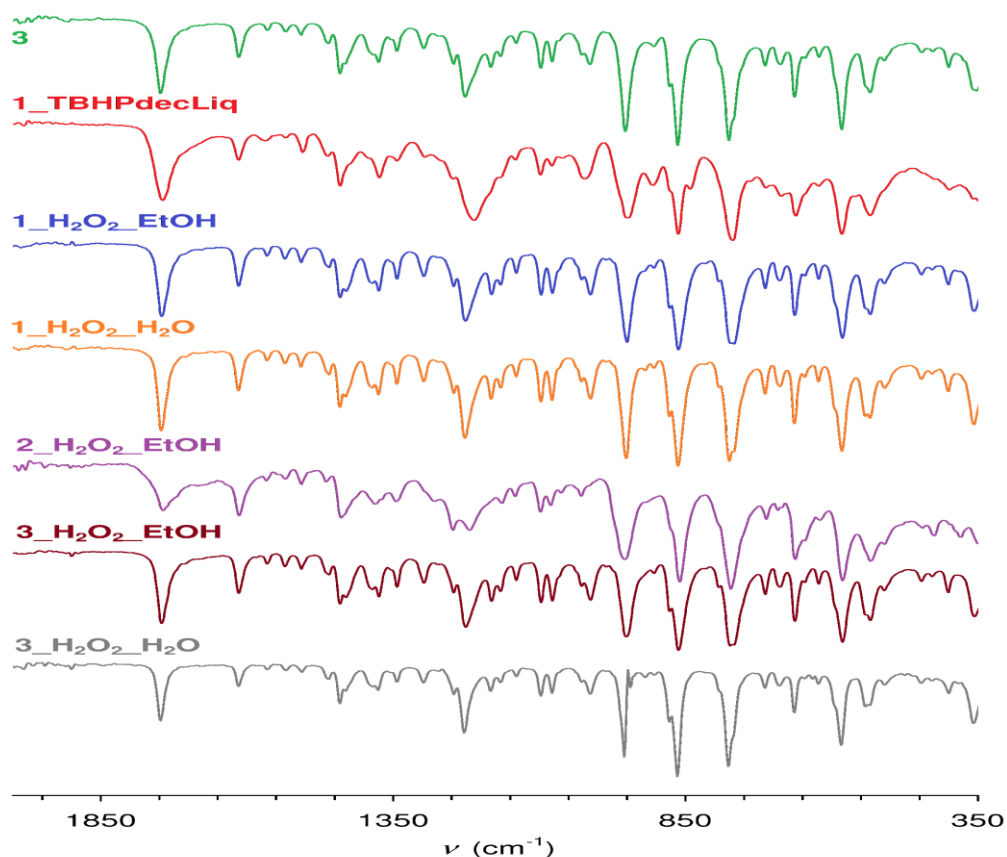


Figura 6.12. Espectros de FT-IR do composto $MoO(O_2)(pypzEA)$ (**3**) e dos sólidos recuperados após ciclos catalíticos (epoxidação do Cy) de 24 h

Numa tentativa de melhorar o desempenho catalítico, em termos de estabilidade e massa catalítica heterogénea, para o sistema **2**/TBHPdec/DCE e tendo em conta as vantagens já referidas para o uso de TBHPaq em vez do TBHPdec como agente oxidante, pré-secou-se uma mistura de TBHPaq/DCE à qual se adicionou, de seguida, o Cy e o catalisador **2**. Este sistema resultante (designado por **TBHPaq/DCEdry**) deu uma conversão a CyO de 82% ao fim de 24 h, o que é um resultado muito mais satisfatório do que o obtido para o sistema TBHPdec/DCE (74%). O teste ensaio Filt realizado para o sistema TBHPaq/DCEdry deu um valor de $\Delta_{FiltCat}/\Delta_{nenhum} \cong 1$, o que, mais uma vez, sugere a natureza heterogénea desta reação catalítica, o que é congruente com o observado para o sistema TBHPdec/DCE (Figura 6.8).

Para além do estudo com TBHP como agente oxidante, investigou-se ainda o H_2O_2 como fonte de oxigénio, utilizando os mesmos co-solventes, a 55 °C. Ao contrário do sucedido para os sistemas **2**/TBHPaq, não se verificou nenhuma fase sólida nos testes baseados nos sistemas do tipo **2**/ H_2O_2 . O sistema **2**/Cy/ H_2O_2 /(sem co-solvente ou H_2O) é bifásico L-L (com uma fase superior orgânica incolor e uma fase inferior aquosa

amarela) e deu uma conversão mais baixa (4%, ao fim de 24 h) (Figura 6.10). O polímero $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ ³⁰ e o complexo octanuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(4,4'\text{-di-tert-butil-2,2'-bipiridina})_4]$ ²⁷ apresentam ambas atividades catalíticas baixas (<10%) quando utilizados em reações com condições semelhantes (H_2O_2 /sem co-solvente, 24 h, 55 °C). O uso do EtOAc como co-solvente (sistema H_2O_2 /EtOAc) parece favorecer a miscibilidade dos componentes reacionais fazendo com que se formem duas fases líquidas amarelas, fazendo com que a formação do epóxido aumente para 37% (ao fim de 24 h). Observou-se ainda uma melhoria considerável na conversão a CyO quando se utilizaram como co-solventes o MeCN e o EtOH (86% e 89%, respectivamente) e, também nestes casos, observou-se a formação de uma mistura homogênea amarela. Estes resultados sugerem que as reações catalíticas nos sistemas bifásicos L-L foram limitadas pela transferência de massa. A adição de *n*-pentano/éter dietílico ao sistema **2**/Cy/ H_2O_2 /EtOH (após 24 h de reação) resultou na precipitação de um sólido amarelo, designado como **2_H₂O₂_EtOH**. O espectro FT-IR deste sólido é muito semelhante ao do complexo **3** (Figura 6.12), o que sugere que este último sólido amarelo seja um complexo oxodiperoxo do tipo $\text{MoO}(\text{O})_2(\text{L})$. Apesar de ambos os sólidos (**3** e **2_H₂O₂_EtOH**) apresentarem uma banda a 1750 cm^{-1} , é pouco provável que tenha ocorrido uma reação de esterificação para converter o grupo acetato do complexo **2** a um grupo acetato de etilo, e, portanto, esta banda é atribuída à vibração de alongamento do grupo carbonilo de um grupo ácido carboxílico, ou seja, o sólido é identificado como tendo a fórmula química $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypzHA})$, onde $\text{pypzHA} = [3\text{-piridin-2-il-1H-pirazol-1-il}]$ ácido acético. A comparação das solubilidades aparentes das espécies metálicas nos sistemas **2**/Cy/ H_2O_2 / H_2O e **3**/Cy/ H_2O_2 / H_2O suporta esta identificação (Tabela 6.4). Assim, no sistema anterior, as espécies metálicas estão predominantemente dissolvidas na fase aquosa (devido à presença do grupo carboxílico) enquanto no último sistema do complexo **3** estão, principalmente, dissolvidas na fase orgânica (devido à presença do grupo éster).

Para cada sistema H_2O_2 /(EtOH ou H_2O), **1-3** leva a resultados catalíticos comparáveis no que diz respeito à epoxidação do Cy: 88-97% para H_2O_2 /EtOH; 2-4% para H_2O_2 / H_2O (Tabela 6.4). Para os complexos **1** e **3**, os sólidos recuperados foram sempre amarelos e apresentaram espectros de FT-IR ATR semelhantes ao do complexo **3** (Figura 6.12). Consequentemente, **1** é convertido em **3** em sistemas do tipo H_2O_2 /co-solvente e **3** parece ser bastante estável sob condições de oxidação em fase aquosa. É

importante realçar que o complexo **3** pode também ser formado a partir do sistema **4**/ H_2O_2 (espectro não mostrado), bem como por outras vias, a saber: reação do complexo $Mo(CO)_4(pypzEA)$ com H_2O_2 (Esquema 6.3)²⁸ e reação de MoO_3 com H_2O_2 aquoso contendo o ligando $pypzEA$ ³⁸.

Finalmente e tal como já foi referido anteriormente para o sistema **2**/ H_2O_2 / H_2O , os sistemas (**1,3**)/ H_2O_2 / H_2O são trifásicos (L-L-S) e apresentam resultados catalíticos baixos comparativamente com os sistemas monofásicos (L) (**1,3**)/ H_2O_2 /EtOH o que, provavelmente, é devido às já mencionadas limitações de transferência de massa. O sistema **3**/ H_2O_2 /EtOH é vantajoso quer no sentido em que a água é o único produto secundário obtido na reação de epoxidação do Cy ao contrário do que acontece com o TBHP, onde se forma o *tert*-butanol, quer no sentido em que o etanol é considerado um solvente relativamente “verde” uma vez que é obtido a partir de recursos renováveis. Este sistema pode ainda ser melhorado se for imobilizado num suporte sólido estável. Thiel *et al.* já descreveram a imobilização do complexo **3** sobre sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e em organossílicas mesoporosas hidrofóbicas periódicas (PMOs)⁴⁵⁻⁴⁷ e testaram ainda estes materiais como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação do Cy com H_2O_2 . Um dos melhores resultados obtidos foi, para o complexo suportado numa organossílica ligado em ponte a fenileno, o que deu uma conversão de cerca de 60%, ao fim de 6 h de reação, usando o sistema $H_2O_2/CHCl_3$, a $60\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴⁷.

6.3. Conclusões

Com este estudo, prepararam-se três oxo/organodiaminas compostos de molibdénio com estruturas muito distintas a partir da reação do complexo do tipo MoO_2L_2 com água, a $100\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, $\{[MoO_3(2,2'\text{-bipiridina})][MoO_3(H_2O)]\}_n$ ⁴⁸, $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (neste trabalho) e o complexo octanuclear $[Mo_8O_{22}(OH)_4(4,4'\text{-di-}tert\text{-butil-}2,2'\text{-bipiridina})_4]$. Os compostos são obtidos como pós cristalinos puros com rendimentos de 70-90%. Podemos antecipar que a extensão deste trabalho para outros complexos com ligandos e geometrias diferentes, incluindo derivados quirais, será uma boa estratégia para a síntese de novos oxo materiais de molibdénio híbridos orgânicos/inorgânicos, com uma química, estrutura e propriedades catalíticas bem definidas.

No caso do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ (**2**), a resolução da estrutura só foi possível através de uma combinação complexa de técnicas de difração de raios X, em conjunto com outros dados físico-químicos. Em contraste com os compostos com derivados de bipyridina, verificou-se que em **2** o ligando é coordenado aos centros de Mo através do grupo carboxílico de etilo (formado por hidrólise *em situ* do grupo éster em pypzEA) em vez de ser com os átomos doadores de N, o que leva a um motivo estruturalmente interessante, em que os grupos pirazolilpiridina de polímeros adjacentes estendem-se e interligam-se como se fossem um fecho através de fortes interações π - π .

Uma meta para o trabalho futuro será averiguar se os locais de coordenação dos ligandos pirazolilpiridina, quelatos N-N, estarão disponíveis para a inserção de metal, o que poderá conduzir a materiais com uma ampla gama de propriedades e aplicações.

6.4. Parte Experimental

Materiais e métodos

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto e os solventes foram secos recorrendo a métodos comuns.

As microanálises elementares para C, H e N foram realizadas no Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, Portugal (por C. Almeida). A quantificação de molibdénio foi determinada por espectrofotometria de emissão atómica com plasma induzido (ICP-OES) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (por L. Carvalho). Os espectros de transmissão de infravermelhos por Transformada de Fourier (FT-IR) foram adquiridos através de um espectrómetro Unicam Mattson Mod 7000 equipado com um detetor de CsI DTGS. Os espectros de FT-IR por refletância atenuada (ATR) foram medidos no mesmo instrumento equipado com um acessório Specac Golden Mk II com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5. Os espectros de FT-Raman foram adquiridos através de um espectrómetro Bruker RFS 100 FT equipado com um laser Nd:YAG com um comprimento de onda excitado de 1064 nm. As análises de ^1H -RMN foram realizadas à temperatura ambiente, usando um

espetrómetro Bruker Avance 300 enquanto os espetros de RMN ¹³C CP/MAS foram adquiridos a 100.62 MHz num Bruker Avance 400 (9.4 T). Os espetros foram adquiridos com um pulso de prótons 3,5 μs 90°, 2 ms de tempo de contacto e com taxas de spinning a variar entre 7-8,5 kHz, e atrasos de 4 s. Os desvios químicos são expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS. As imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e os dados obtidos por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), bem como os mapas, foram obtidos usando um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU-70, com o instrumento de emissão a 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição em suportes de alumínio seguida do revestimento realizado num evaporador de carbono Emitech K 950.

MoO₂Cl₂(pypzEA) (1)

O complexo MoO₂Cl₂(pypzEA) (**1**) foi preparado como descrito na literatura³³, com apenas pequenas modificações. A solução de MoO₂Cl₂ (0.68 g, 3.42 mmol) em THF (20 mL) esteve em agitação durante 20 minutos, a 323 K (sob azoto). Seguidamente, foi levado à secura e o produto resultante, MoO₂Cl₂(THF)₂, dissolvido em CH₂Cl₂ (20 mL). Adicionou-se o ligando, etil[3-piridin-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato (0.80 g, 3.46 mmol), e deixou-se sob agitação, à temperatura ambiente, durante 12 h. Seguidamente, a solução foi concentrada e o produto de reação obtido lavado com *n*-hexano (4 x 15 mL). Este foi seco sob pressão reduzida durante 3 h (Rendimento: 1.32 g, 90 %)

[Mo₂O₆(HpypzA)] (2)

Método A. Um autoclave Teflon de aço inoxidável foi carregado com **1** (0.50 g, 1.16 mmol) e água (20 mL), e aqueceu-se num forno a 100 ° C durante 19 h. O sólido azul pálido resultante foi separado a partir da solução aquosa mãe (pH 1-3) por filtração, lavado com água, acetona e éter dietílico (20 mL cada), seco sob vácuo e identificado como **2** (0.22 g, 77%; com base em Mo) tendo sido caracterizado por análise elementar, espectroscopia de FT-IR e XRPD.

Método B. Transferiu-se para um Schlenk o composto **1** (0.50 g, 1.6 mmol) e água (20 mL), e a mistura foi submetida a refluxo durante 12 h sob atmosfera de azoto

usando um banho de óleo externo como fonte de aquecimento. O sólido azul pálido resultante foi recuperado por filtração, lavado com água, acetona e éter dietílico (20 mL cada), seco sob vácuo, e identificado como **2** (0.25 g, 88%, com base em Mo) tendo sido caracterizado por análise elementar, FT-IR espectroscopia e XRPD.

Análise elementar teórica: C₁₀H₉Mo₂N₃O₈: C 24,46; H 1,85; N 8,56; *Análise elementar experimental:* C 24,60; H 2,00; N 8,62. *FT-IR* (KBr): $\nu = 3.136$ (w), 3116 (w), 3063 (w), 2942 (w), 1607 (vs), 1543 (m), 1497 (w), 1481 (w), 1467 (w), 1444 (m), 1414 (s), 1333 (m), 1303 (m), 1277 (m), 1244 (m), 1228 (m), 1198 (w), 1171 (w), 1131 (w), 1095 (w), 1066 (w), 1041 (w), 1018 (w), 948 (vs), 939 (vs), 918 (s), 900 (vs), 765 (vs), 734 (w), 714 (m), 695 (w), 683 (w), 620 (s), 543 (vs, br), 482 (s), 381 (m), 350 (w), 318 (w) cm⁻¹. *Raman:* $\nu = 3139$ (w), 3114 (w), 3098 (w), 2976 (w), 2939 (w), 1626 (s), 1606 (m), 1540 (m), 1509 (w), 1482 (w), 1441 (w), 1406 (w), 1374 (w), 1016 (m), 958 (vs), 908 (s), 796 (m), 664 (m), 383 (w), 303 (w), 214 (vs) cm⁻¹. ¹³C *RMN CP MAS:* $\delta = 56,3$ (NCH₂), 104,2 (C⁴), 123,9 (C⁸), 127,7 (C¹⁰), 132,7 (C⁵ / C⁹), 138,4 (C¹¹), 142,3 (C³), 149,2 (C⁷), 172,7 (CH₂CO₂).

MoO(O₂)₂(pypzEA) (3)

Uma solução de 5-6 M TBHP em *n*-decano (13 mL, 70 mmol) foi adicionado a **1** (0.20 g, 0.46 mmol) e a mistura ficou sob agitação, a 55 ° C, durante 24 h. Durante este tempo precipitou um sólido amarelo, o qual foi recuperado por filtração, lavado com éter dietílico (4 × 15 mL), seco sob vácuo, e identificado como **3** (0.16 g, 85%) por comparação dos espectros de ¹H-RMN e de FT-IR com os dados da literatura e, ainda, por comparação do padrão de XRDP com um padrão simulado calculado a partir da estrutura cristalina relatado³⁸.

Raman: $\nu = 3143$ (m), 3085 (m), 2960 (m), 2937 (m), 1749 (w), 1614 (s), 1564 (s), 1533 (vs), 1421 (s), 1344 (m), 1300 (w), 1246 (m), 1169 (w), 1028 (vs), 963 (s), 878 (s), 664 (w), 584 (m), 535 (s) cm⁻¹.

[Mo₈O₂₄(pypzEA)₄] (4)

Uma solução de 5-6 M TBHP em *n*-decano (6.5 mL, 35 mmol) foi adicionado a **1** (0.10 g, 0,233 mmol) e *cis*-cicloocteno (3.03 mL, 23 mmol), e a mistura ficou sob

agitação, durante 24 h, a 55 ° C. O sólido amarelo resultante foi recuperado por filtração, lavado com éter dietílico (3 × 20 mL), seco sob vácuo, e identificado como **4** (0.06 g, 99%, com base em Mo) tendo sido caracterizado por análise elementar, e por comparação dos espectros de ¹H-RMN e de FT-IR com os dados da literatura²⁸.

Estudos de difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X de pós foram recolhidos na Universidade de Aveiro, à temperatura ambiente num difratómetro Philips MPD X'Pert (radiação X Cu K_α1,2, λ₁ = 1,540598 Å e λ₂ = 1,544426 Å), equipado com um detetor X'Celerator filtrado por Ni e um porta amostras plana, numa configuração Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). As amostras foram analisadas com um passo de 0,02° (com um tempo de contagem de 8751 s por passo), de modo contínuo, na gama 3,5 ≤ 2θ ≤ gama 115°.

Indexação do padrão DRXP. O padrão obtido para [Mo₂O₆(HpypzA)] (**2**) foi indexado aplicando o programa de indexação de pós automático DICVOL04⁴⁹, selecionando as primeiras vinte e cinco reflexões mais intensas e bem resolvidas (localizadas o algoritmo de busca de pico baseado na derivada da curva do padrão de raios-X, dado por Fullprof.2k⁵⁰) e com o erro absoluto fixo em cada linha de 2θ=0,03°. Figuras-de-mérito: M (25) = 24,3⁵¹; F (25) = 50,7⁵². A análise das extinções sistemáticas foi realizada utilizando o software CHECKCELL⁵³, que permitiu a identificação do grupo espacial *P*1 triclínico como o mais adequado para descrever a estrutura cristalina de **2**. A partir da análise de Le Bail do padrão de difração de raios-X de pós⁵⁴ e do *background* determinado pela interpolação linear entre pontos “pivot” consecutivos (selecionados manualmente) permitiu um ajuste razoável, o que indica uma correta identificação da célula unitária e atribuição de grupo espacial.

Resolução da estrutura por DRXP usando métodos diretos. A resolução da estrutura começou com a aplicação dos métodos diretos de SIRPOW constantes no pacote de software eXpo2004 (Versão 2.1)⁵⁵. Após a subtração do *background* através do uso de funções polinomiais em determinados intervalos angulares, a intensidade de cada reflexão individual foi adquirida através de funções de perfil de Pearson. A repetição

desta estratégia recorrendo a faixas para o padrão de pó permitiu uma localização inequívoca dos dois centros metálicos de Mo^{6+} independentes cristalograficamente.

Tendo em consideração a composição química do material derivado de estudos estruturais complementares (*Vide* discussão principal para detalhes adicionais), a distribuição espacial dos dois centros de Mo^{6+} , as distâncias intermetálicas observadas e o requisito estrutural para um total de seis átomos de oxigénio de forma a equilibrar totalmente a carga de cristal, concluiu-se, nesta fase, que:

- (i) O composto **2** deverá ser constituída por uma cadeia híbrida orgânica-inorgânica unidimensional,
- (ii) Cada centro Mo^{6+} será coordenado a dois grupos oxo (a ocorrência estrutural mais comum para óxidos de Mo^{6+} , tendo em conta a Base de Dados Estrutural de Cambridge, CSD, versão 5.32 com cinco atualizações)^{42,43}, com o ligando [3-(piridin-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato necessariamente coordenado por meio do grupo carboxílico,
- (iii) Esta última coordenação terá de ser uma ponte *syn, syn* para ambos os centros metálicos de modo a satisfazer os ambientes de coordenação octaédricos distorcidos idênticos e típicos para os complexos de dioxomolibdénio,
- (iv) O ligando orgânico terá de ser protonado (provavelmente no anel da piridina), de modo a equilibrar a carga negativa do grupo carboxílico.

Há que salientar que, apesar do padrão de DRXP obtido para **2** ter uma muito boa razão sinal-ruído, a localização das porções químicas que faltam (átomos de oxigénio e do ligando orgânico) provou ser um grande desafio usando eXpo2004 com os procedimentos subsequentes de refinamento sistematicamente a falhar e a convergir para modelos aceitáveis.

Resolução da estrutura por DRXP usando métodos indiretos. A derivação de uma embalagem cristalina quimicamente exequível para **2** obteve-se empregando o software FOX⁵⁶ assumindo *à priori* que:

- (i) Os seis átomos de oxigénio em falta estarão próximos aos centros Mo^{6+} com distâncias Mo-O típicas e variáveis entre *ca.* 1.56 e 2.50 Å (gama de

comprimentos de ligação pesquisada no CSD, num total de 1961 visitas para poliedros {MoO₆},

- (ii) Os grupos químicos individuais serão distribuídos de forma eficaz para preencher o espaço disponível,
- (iii) A fração [3-(piridínio-2-il)-1*H*-pirazol-1-il]acetato estará provavelmente mais envolvida em fracas interações supramoleculares sem estreita proximidade com a cadeia oxo-inorgânico.

Os parâmetros moleculares geométricas da fração orgânica foram extraídos a partir da sua estrutura de cristal (dados não publicados), com o átomo de carbono central do grupo carboxílico tomado como o átomo “pivot” da correspondente matriz Fenske-Hall *Z* criada usando o software BABEL (os átomos de hidrogênio foram removidos a fim de simplificar os cálculos)⁵⁷. Esta estratégia facilita muito a mobilidade dessa entidade química (que foi tratada como um corpo rígido) dentro dos limites da célula unitária durante os processos globais de otimização. Não foi, no entanto, tido em conta a flexibilidade conformacional associada às rotações mútuas dos anéis e as da fração de acetato pendente.

Foram realizadas múltiplas e paralelas otimizações Monte Carlo (utilizando o algoritmo de têmpera paralela otimizado), a partir de todas as posições cristalográficas aleatórias distintas para o ligando orgânico e para os átomos de oxigênio, mantendo as coordenadas dos centros de Mo⁶⁺ fixos (como derivado de eXpo2004), foram lançados no referido programa FOX^{56,58}. Todos os modelos convergiram para uma distribuição espacial da cadeia inorgânica óxida com factores *R* comparáveis. A localização do ligando orgânico foi, no entanto, mais difícil dando várias localizações cristalográficas possíveis sugeridas por cálculos. Além disso, as diferenças estatisticamente relevantes entre a simulação e os padrões de pó experimentais também foram registados e, em última análise, indicam a existência de vários locais erroneamente atribuídos a esta fração orgânica.

Resolução da estrutura usando DRX de monocristal. Uma melhor compreensão dos restantes e mais indescritíveis pormenores cristalográficos do composto **2** obteve-se utilizando técnicas de difração de raios-X de monocristal. Este cristal, muito pequeno, foi cuidadosamente selecionado (dimensões *ca.* de 0,02x0,01x0,01 mm³) e foi recolhido manualmente do meio da recristalização e colocado em CryoLoops (adquiridos pela

Hampton Research), usando um óleo de perfluoropoliéter FOMBLIN Y (LVAC 140/13 da Sigma-Aldrich)⁵⁹, de modo a evitar a degradação do cristal por evaporação do solvente.

A indexação de cristal, nesta fase, provou ser um grande desafio e só foi possível através da recolha de um grande conjunto de quadros (360 s de tempo de exposição por quadro) e usando as rotinas implementadas em CELL_NOW⁶⁰. Tal como ilustrado na Figura 6.13 (quadros no inferior) a natureza "geminada" do pequeno cristal impediu uma indexação simples. A partir das várias possibilidades previstas pelas métricas das células unitárias, foi selecionada a que melhor se ajusta à indexação obtida a partir dos estudos de DRXP (ver acima). Como também se vê nos mesmos quadros (Figura 6.13), houve um grande número de reflexões esporádicas que não puderam ser indexadas e, certamente, surgem a partir de vários domínios cristalinos dentro do cristal selecionado.

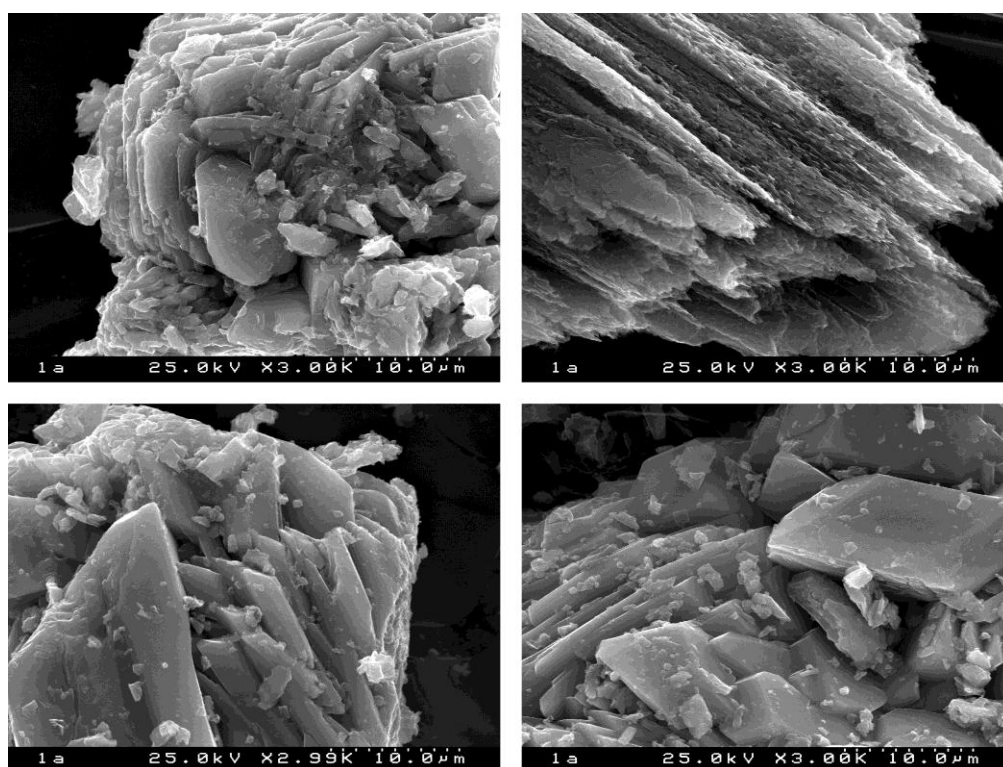


Figura 6.13. Imagens SEM do composto 2

A estratégia usada para a aquisição de um conjunto de dados completo foi, contudo, programada para a colheita a 150(2) K adquirida num difratómetro Bruker, modelo X8 Kappa APEX II, com um dispositivo de carga acoplado (CCD, *charge-coupled device*) equipado com um monocromador de grafite de radiação Mo K α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, controlado pelo programa APEX2⁶¹ e equipado com um crióstato da Oxford

Cryosystems, modelo Séries 700, monitorizado remotamente usando Cryopad⁶². As imagens recolhidas foram processadas utilizando o software SAINT+⁶³, e os dados corrigidos para absorção pelo método semiempírico de multivarrimento implementado no SADABS⁶⁴.

A estrutura do complexo [Mo₂O₆(HpypzA)] (2) foi resolvida através do método direto e do algoritmo de síntese Patterson implementado no SHELXS-97^{65,66}. Embora durante a utilização do segundo método se tenha conseguido localizar os dois centros de Mo⁶⁺, a localização das coordenadas dos restantes átomos, que não os de hidrogénio, mostrou-se difícil pelo que as coordenadas atômicas dos átomos de oxigénio obtidas pelo FOX^{56,58} foram utilizadas como premissas para o refinamento da estrutura usando o SHELXL-97^{66,67}.

Alguns átomos de carbono e azoto que compõem o suporte principal do ligando orgânico foram localizados geometricamente a partir de diferentes mapas de Fourier calculados a partir de sucessivos ciclos de refinamento em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa (enquanto o núcleo inorgânico do óxido de molibdénio foi mantido em posições fixas). Usando as instruções apropriadas do DFIX, FLAT e AFIX 66 do SHELXL-97, em conjunto mapas de diferenças de Fourier, obteve-se um modelo com características geométricas razoáveis para o ligando orgânico. As coordenadas atômicas encontradas para a fração orgânica por DRX de monocristal foram muito próximas das previamente obtidas usando o FOX. Com efeito, e como esperado, as diferenças devem-se principalmente à flexibilidade conformacional da molécula. Por exemplo, no modelo estrutural refinado final os dois anéis subtendem um ângulo diedro de (ca.) 7.7° enquanto com o FOX os mesmos eram completamente coplanares. Embora a localização dos átomos de azoto do anel pirazole fosse inequívoca, para o anel piridínico teve-se de ter em conta aspetos geométricos relativos ao empacotamento cristalino: os átomos de azoto foram colocados no mesmo lado da ligação C-C a ligar os dois anéis porque, deste modo, há uma ligação de hidrogénio N⁺-H...O forte e altamente direcional entre polímeros adjacentes.

Nas últimas fases do refinamento, os centros de Mo⁶⁺ e os átomos de oxigénio foram refinados com sucesso. Os átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono e azoto foram localizados nas suas posições idealizadas usando instruções HFIX apropriadas em SHELXL: 43 para os aromáticos e frações N-H, 23 para a fração metileno (-CH₂-).

Como se pode observar a partir das imagens de precessão (Figura 6.7, em cima), o único conjunto de dados adquirido por DRX de monocristal de má qualidade e incompleto foi o obtido ao longo das direções $(0kl)$, $(h0l)$ e $(hk0)$. No entanto, foi possível a identificação inequívoca das coordenadas atômicas e estas foram usadas no refinamento padrão de Rietveld (*Vide* subsecção seguinte).

Dados de cristal para **2**: triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a = 7.370(18) \text{ \AA}$, $b = 8.45(4) \text{ \AA}$, $c = 11.33(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.4(3)^\circ$, $\beta = 93.09(18)^\circ$, $\gamma = 97.7(3)^\circ$, $V = 687(4) \text{ \AA}^3$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 1,865 \text{ mm}^{-1}$. Reflexões recolhidas: 3191. Reflexões Independentes: 2185 ($R_{\text{int}} = 0,4948$). Final $R1 = 0,2206 [I > 2\sigma(I)]$ e $wR2 = 0,5729$ (todos os dados). Integralidade dos dados para teta = $25,53^\circ$, 85,4%.

Refinamento Rietveld a partir dos dados de DRXP. A estrutura de refinamento de Rietveld⁶⁸ de $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ (**2**) foi realizada recorrendo ao software FullProf.2k⁵⁰ tendo como ponto de partida as coordenadas atômicas obtidas a partir dos dados adquiridos da DRX de monocristal. O *background* foi determinado pela interpolação linear entre pontos “pivot” consecutivos (selecionados manualmente) do padrão de pós. As funções típicas do perfil pseudo-Voigt [$\text{PV} = \eta\text{L} + (1+\eta)\text{G}$] juntamente com dois parâmetros de correção de assimetria, foram escolhidos para gerar as formas das linhas dos picos de difração simulados. A dependência angular da largura e meia altura dos picos de reflexão foi também tida em conta usando a função de correção Caglioti⁶⁹.

O refinamento geral da estrutura foi realizado em fases consecutivas para evitar a instabilidade e divergências. Desvio “zero”, factor de escala, parâmetros relacionados com a forma do pico e parâmetros da célula unitária foram adicionados consecutivamente como variáveis totalmente refináveis após convergência total dos parâmetros restantes aos seus valores ideais. As coordenadas atômicas para os átomos, que não os de hidrogénio, foram usadas no refinamento em conjunto com as restrições de distâncias ponderadas aplicadas unicamente no ligando orgânico (ligações de comprimento e distâncias internucleares N-C, C-C, C-O e O...O, respetivamente). Esta abordagem tem a vantagem de garantir uma geometria quimicamente exequível para a fração orgânica ao mesmo tempo que permite que os centros de Mo^{6+} refinem livremente. Todos os tipos de átomos foram refinados com sucesso usando parâmetros de deslocamento isotrópico. Não foi feita qualquer correção para efeitos de absorção.

Os estados de oxidação dos dois centros metálicos independentes cristalograficamente foram investigados usando o software PLATON⁷⁰ e inequivocamente confirmados por meio de cálculos. Estes cálculos foram baseados nas valências das interações Mo-O (usando as distâncias medidas) e seguem de perto os modelos teóricos de Brese & O'Keefe⁷¹ e Brown & Altermatt⁷². As somas das valências das ligações em cada posição atômica foram as seguintes (considerando um estado de oxidação +6 para cada centro metálico): Mo(1) +6,18; Mo(2) +6,37. Estes resultados sugerem claramente que o estado de oxidação dos centros metálicos independentes cristalograficamente é, de facto, +6. É de realçar que esta evidência estrutural suporta, sem qualquer dúvida, as características de $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**) resultantes dos estudos iniciais com recurso ao software eXpo2004 (ver acima).

A Tabela 6.5 reúne todos os detalhes respeitantes à aquisição de dados de raios-X, dados do cristal e detalhes de refinamento Rietveld (factores de perfil e confiança) da estrutura para o cristal **2**.

Tabela 6.5. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina para o complexo $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**)

Célula Unitária	
Fórmula	$C_{10}H_9Mo_2N_3O_8$
Massa molecular relativa	491.08
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	7.4022(3)
$b / \text{Å}$	8.5156(4)
$c / \text{Å}$	11.2499(5)
$\alpha / ^\circ$	99.0733(15)
$\beta / ^\circ$	93.715(4)
$\gamma / ^\circ$	97.954(3)
Volume/ Å^3	690.79(5)
Z	2
$D_c / \text{g cm}^{-3}$	2.361
Parâmetros de perfil	
Função de perfil	Pseudo-Voigt
η	0.525(7)
Parâmetros da Lei de Caglioti	$U = 0.056(9), V = 0.014(3), W = 0.0049(2)$
Parâmetros de assimetria (até $20^\circ 2\theta$)	0.026(2) e 0.0163(3)
Desvio Zero [2θ]	-0.031(1)
Detalhes de refinamento	
Nº de reflexões independentes	1529
Nº de parâmetros refinados globais	1
Nº de parâmetros do perfil refinado	13

Nº de parâmetros refinados de intensidades dependentes	72
Factores de confiança para todos os dados não excluídos com contribuição de Bragg (convencional – background não corrigido)	
R_p	4.68
R_{wp}	6.09
R_{exp}	3.07
χ^2	3.94
Factores Estruturais de confiança	
R_{Bragg}	7.93
R_F	14.3
Indexação das Figuras-de-mérito	
M(n)	24.3 (n = 25)
F(n)	50.7 (n = 25)

O resultado do refinamento de Rietveld é mostrado na Figura 6.13. O software usado para as figuras foi o Crystal Impact Diamond⁷³.

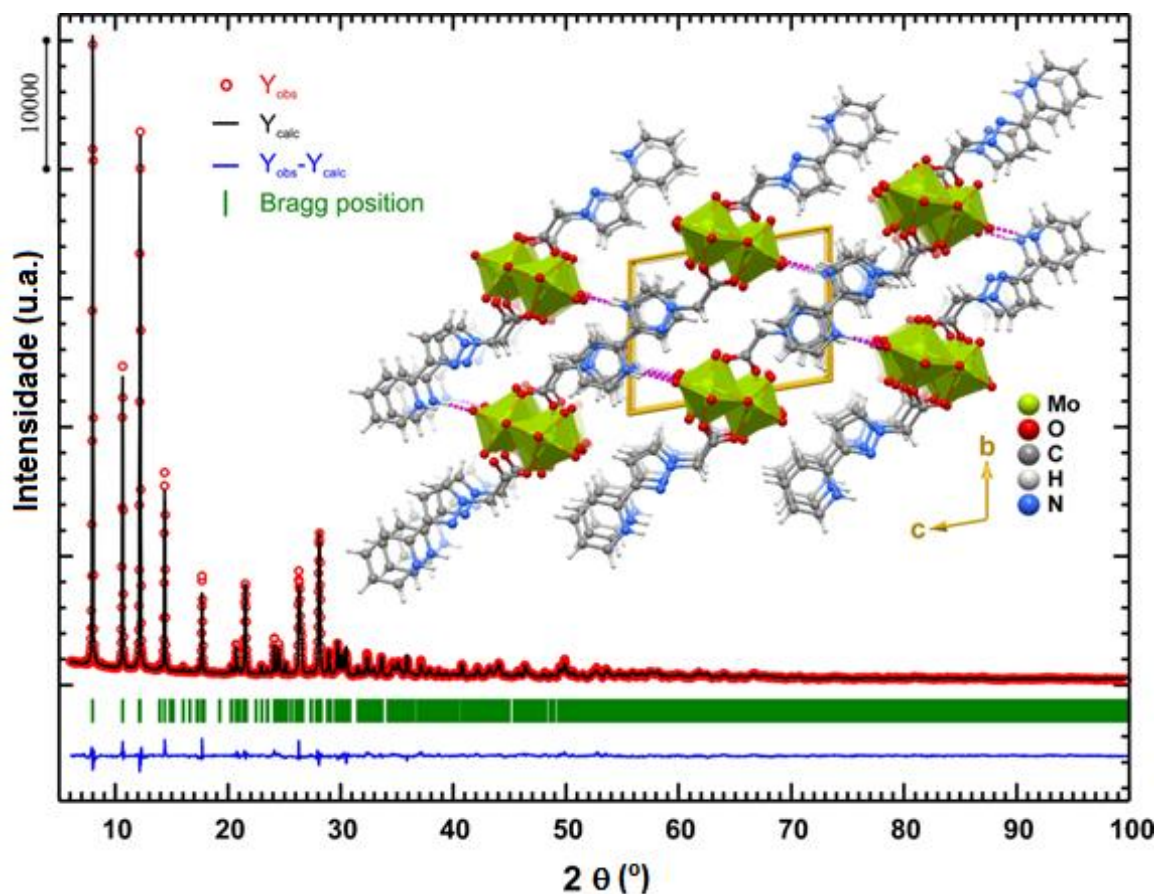


Figura 6.13. Lote final de Rietveld $[Mo_2O_6(HpypzA)]$ (**2**). Dados experimentais (o), ajuste do perfil do padrão de DRXP completo usando a extração Le Bail (linha a preto) e a diferença entre os padrões de DRX (linha a azul) do pó microcristalino de **2**. As barras verticais (a verde) indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas. Os detalhes do refinamento encontram-se na Tabela 6.4.

Detalhe: Empacotamento cristalino de **2** visto na perspectiva ao longo da direção $[100]$ da célula unitária.

Epoxidação catalíticas de olefinas

A epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) em fase líquida realizou-se em atmosfera de ar, em microrreatores de borossilicato (5 mL) equipados com agitadores magnéticos (agitação magnética \cong 800 rpm) e uma válvula de forma a permitir a amostragem, imersos num banho de óleo termostizado (55 °C). Tipicamente, adicionaram-se aos reatores uma quantidade de catalisador equivalente a 18 μ mol de molibdénio, 1.8 mmol de Cy, 2.75 mmol de oxidante e, nalguns casos, 1 mL de co-solvente. Os agentes oxidantes utilizados foram 5-6 M hidropéroxido de *tert*-butilo em decano (TBHPdec), 70% TBHP aquoso (TBHPaq) e 30% H₂O₂ aquoso. Os co-solventes testados foram dependente do oxidante usado:

TBHPdec - 1,2-dicloroetano (DCE), decano (dec) e *n*-hexano (hex);

TBHPaq ou H₂O₂ – acetonitrilo (MeCN), etanol (EtOH), acetato de etilo (EtOAc) e água.

Todos os reagentes e co-solventes foram usados como recebidos. As soluções de Cy / Catalisador / Co-solvente foram pré-aquecidas a 55 °C durante 10 min (sob agitação) antes da adição da solução oxidante, o qual também foi pré-aquecido de um modo semelhante. O tempo zero foi tomado como o instante em que a solução oxidante foi adicionada ao reator.

A reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno foi realizada na presença de **2**, usando uma pré-mistura seca (com MgSO₄) de TBHPaq e DCE (este sistema é designado **2**/TBHPaq/DCEdry). A concentração do oxidante na mistura TBHPaq/DCEdry foi confirmada por titulação iodométrica; a razão molar Mo:Cy:TBHP foi mantida e foi também feito o pré-aquecimento destes reagentes.

Para os ensaios com fases sólidas e após 24 h de reação, o sólido foi separado por centrifugação (3500 rpm, 10 min), lavado com *n*-hexano e seco a 50 °C sob ar estático, obtendo-se o “sólido recuperado” (como foi designado). Em alguns casos, as espécies metálicas foram isoladas a partir da fase líquida por adição de éter dietílico ou *n*-pentano à mistura reacional, a fim de provocar a precipitação de um sólido.

A avaliação do teste-Filt consistiu na realização de dois ensaios:

- (i) Reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador durante 6 h, tempo após o qual a solução foi filtrada à temperatura da reação (através de um filtro de membrana Whatman 0.2 μ m PVDF c/ GMF) e transferida

para um reator limpo e vazio, onde ficaria sob agitação por mais 18 h, a 55 °C;

- (ii) Reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno sem a adição do catalisador.

As variações da conversão entre as 6 e as 24 h de reação estão designados por Δ_{FiltCat} e Δ_{nenhum} , respetivamente enquanto as mesmas variações para a reação catalítica sob condições típicas (sem filtração) está designado como Δ_{Cat} . Considera-se que a reação catalítica é, quanto à sua natureza, heterogénea quando $\Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{nenhum}} = 1$ ($\Delta_{\text{nenhum}} > 0$) e homogénea quando $\Delta_{\text{FiltCat}}/\Delta_{\text{Cat}} = 1$.

As reações catalíticas foram monitorizadas por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo Varian 3900 GC equipado com um detetor de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar DB-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Os produtos de reação foram identificados por GC-MS (Trace GC 2000 Series Thermo da Quest CE Instruments GC; Thermo Scientific DSQ II), usando He como gás de arraste.

6.5. Referências

1. Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta; *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
2. Hagrman, D.; Hagrman, P. J.; Zubieta; *J. Comments Inorg. Chem.* **1999**, 21, 225.
3. Zapf, P. J.; Haushalter, R. C.; Zubieta; *J. Chem. Mater.* **1997**, 9, 2019.
4. Kim, J.; Lim, W. T.; Koo, B. K.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2187.
5. Lu, Y.; Wang, E.; Yuan, M.; Li, Y.; Hu, C.; *J. Mol. Struct.* **2003**, 649, 191.
6. Hagrman, P. J.; LaDuca, Jr., R. L.; Koo, H.-J.; Rarig, Jr., R.; Haushalter, R. C.; Whangbo, M.-H.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4311.
7. Cui, C.-P.; Dai, J.-C.; Du, W.-X.; Fu, Z.-Y.; Hu, S.-M.; Wu, L.-M.; Wu, X.-T.; *Polyhedron* **2002**, 21, 175.
8. Niu, J.; Wang, Z.; Wang, J.; *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 556.
9. Xu, Y.; Lu, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 295, 222;
10. Zapf, P. J.; LaDuca, Jr., R. L.; Rarig, Jr., R. S.; Johnson III, K. M.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3411.
11. LaDuca, Jr., R. L.; Rarig, Jr., R. S.; Zapf, P. J.; Zubieta, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 131.
12. Zhou, Y.; Zhang, L.; Fun, H.-K.; You, X.; *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 114.
13. Li, D.; Liu, Y.; Wei, P.; Hu, B.; Zhang, X.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, E65, m1074.
14. Xu, Y.; Lu, J.; Goh, N. K.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1599.
15. Rarig, Jr., R. S.; Zubieta, J.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 312, 188.
16. Chuang, J.; Ouellette, W.; Zubieta, J.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2357.
17. Lysenko, A. B.; Senchyk, G. A.; Lincke, J.; Lässig, D.; Fokin, A. A.; Butova, E. D.; Schreiner, P. R.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V.; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4223.
18. Hagrman, D.; Zubieta, C.; Rose, D. J.; Zubieta, J.; Haushalter, R. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 873.
19. Zapf, P. J.; Warren, C. J.; Haushalter, R. C.; Zubieta, J.; *Chem. Commun.* **1997**, 1543.
20. Hagrman, D.; Zapf, P. J.; Zubieta, J.; *Chem. Commun.* **1998**, 1283.
21. Hagrman, D.; Sangregorio, C.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3707.
22. Hagrman, P. J.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5218.
23. Rarig, Jr., R. S.; Lam, R.; Zavalij, P. Y.; Ngala, J. K.; LaDuca, Jr., R. L.; Greedan, J. E.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2124.
24. Kong, Z.; Weng, L.; Tan, D.; He, H.; Zhang, B.; Kong, J.; Yue, B.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5676.
25. Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2824.
26. Yang, M.-X.; Chen, L.-J.; Lin, S.; Chen, X.-H.; Huang, H.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1866.
27. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Organometallics* **2010**, 29, 883.
28. Neves, P.; Amarante, T. R.; Gomes, A. C.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 395, 71.
29. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 696.

30. Abrantes, M.; Amarante, T. R.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Margiolaki, I.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6865.
31. Amarante, T. R.; Neves, P.; Tomé, C.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3666.
32. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A. A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 79.
33. Bruno, S. M.; Fernandes, J. A.; Martins, L. S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A. A.; *Catalysis Today* **2006**, 114, 263.
34. Deacon, G. B.; Phillips, R.; *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
35. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., J. Wiley & Sons, New York, **1986**.
36. Robert, V.; Lemercier, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1183.
37. Nara, M.; Torii, H.; Tasumi, M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19812.
38. Thiel, W. R.; Angstl, M.; Priermeier, T.; *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2373.
39. Jimtaisong, A.; Luck, R. L.; *J. Cluster Sci.* **2005**, 16, 167.
40. Allen, F. H.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
41. Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 407.
42. Toraya, H.; Marumo, F.; Yamase, T.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1984**, 40, 145.
43. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, **1987**.
44. Hayes, B. L.; *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**.
45. Jia, M. J.; Thiel, W. R.; *Chem. Commun.* **2002**, 2392.
46. Jia, M. J.; Seifert, A.; Thiel, W. R.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2174.
47. Shylesh, S. P.; Jia, M.; Seifert, A.; Adappa, S.; Ernst, S.; Thiel, W. R.; *New J. Chem.* **2009**, 33, 717.
48. Abrantes, M.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Vurchio, C.; Cordero, F. M.; Brandi, A.; *Tetrahedron Let.*, **2011**, 52, 7079.
49. Boultif, A.; Louer, D.; *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724.
50. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF - A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France, **1990**; p. 127.
51. Boultif, A.; Louer, D.; *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
52. Louer, D. In *Automatic Indexing: Procedures and Applications, Accuracy in Powder Diffraction II*; Gaithersburg, MD, USA, **1992**; pp 92-104.
53. Laugier, J.; Bochu, B. CHECKCELL - A Software Performing Automatic Cell/Space Group Determination, Collaborative Computational Project Number 14 (CCP14); Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble (INPG): France, **2000**.
54. LeBail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.; *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
55. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Casciarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Rizzi, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339.

56. Favre-Nicolin, V.; Cerny, R. FOX - A Program for ab initio Structure Solution from Powder Diffraction Data. Program Developed for the Swiss National Science Foundation; University of Geneva, Geneva: Switzerland, **2000**.
57. Walters, P.; Stahl, M. BABEL Version 1.3 - A Program for the Interconversion of File Formats Used in Molecular Modelling; Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721: US, **1996**.
58. Favre-Nicolin, V.; Cerny, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734.
59. Kottke, T.; Stalke, D.; *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
60. Sheldrick, G. M.; Bruker-Nonius CELL_NOW; Bruker AXS, Delft, The Netherlands, **2004**.
61. APEX2, Data Collection Software, version 2.1-RC13; Bruker AXS; Delft, The Netherlands, **2006**.
62. Cryopad, Remote monitoring and control, version 1.451; Oxford Cryosystems: Oxford, UK, **2006**.
63. SAINT+, Data Integration Engine, version 7.23a; Bruker AXS: Madison, WI, 2005.
64. Sheldrick, G. M.; SADABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, version 2.01; Bruker AXS: Madison, WI, **1998**.
65. Sheldrick, G. M.; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
66. Sheldrick, G. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
67. Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
68. Rietveld, H. M.; *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
69. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F.; *P. Nucl. Instrum.* **1958**, 3, 223.
70. Spek, A. L.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, C34.
71. Brese, N. E.; O'Keeffe, M.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, 47, 192.
72. Brown, I. D.; Altermatt, D.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, 41, 244.
73. Brandenburg, K.; DIAMOND, Version 3.2f; Crystal Impact GbR; Bonn, Germany, **1997-2010**.

Capítulo 7. Considerações Finais

A oxidação seletiva de compostos orgânicos é uma prática amplamente utilizada na indústria química. Muitos compostos com elevado valor comercial como, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, terpenóides, benzaldeído, ácido benzóico, entre outros, são produzidos em grande escala através de reações de oxidação. No entanto, muitos destes processos oxidativos acarretam inconvenientes, a saber: envolverem reações que se processam em diversos passos, a utilização de métodos de baixos rendimentos, o uso de catalisadores homogêneos, de difícil separação e reciclagem, a produção significativa de produtos secundários, o uso de oxidantes agressivos e prejudiciais ao meio ambiente, entre outros. Assim, e para tentar ultrapassar estes problemas, cresceu o interesse pela investigação de complexos de molibdénio como catalisadores de epoxidação.

Neste contexto, as principais linhas de investigação deste trabalho foram a síntese de novos complexos de molibdénio e a sua aplicação em reações de epoxidação de olefinas, sob condições moderadas. Foram explorados sistemas catalíticos com variados complexos de molibdénio, especialmente complexos dioxo e carbonilo, e os desempenhos catalíticos e estabilidade destes interpretados e relacionados tendo em consideração os diversos ambientes de coordenação do metal e as condições reacionais. Foi ainda dada uma especial atenção, sempre que possível, na identificação das espécies ativas, tendo em conta a lacuna ainda existente a este nível.

A primeira fase do trabalho consistiu na imobilização do aduto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (DMF = dimetilformamida) no MCM-41. Com base nos resultados obtidos pela difração de raios-X e pelas isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, verificou-se que as propriedades texturais do material suporte foram preservadas durante a sua funcionalização. Por outros métodos de caracterização diferentes tais como, espectroscopia FT-IR, RMN de estado sólido (^{13}C e de ^{29}Si) e EXAFS na fronteira-K de molibdénio, concluiu-se que os átomos de molibdénio neste catalisador estão principalmente presentes na espécie $\{\text{MoO}_2[(-\text{O})_3\text{SiO}_2]_2(\text{DMF})_2\}$, com uma pequena contribuição das espécies diméricas com uma ponte oxo. Após os testes catalíticos com o composto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (DMF = dimetilformamida) e com o material Mo-MCM-41, verificou-se que ambos são catalisadores oxidantes altamente ativos na epoxidação de olefinas em fase líquida, com o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), a 55 °C. A elevada estabilidade e reciclagem do catalisador heterogéneo Mo-MCM-41 é atribuída à forte interação entre o óxido do metal e o material suporte. Com substratos como o *cis*-

cicloocteno, o 1-octeno, o *trans*-2-octeno e o norborneno, os respectivos epóxidos foram os únicos produtos de reação obtidos. As reações com outros substratos deram produtos como 8,9-*p*-menteno-1,2-diol a partir do (R)-(+)-limoneno, aldeído canfolénico a partir do α -pineno e benzaldeído a partir do estireno. A adição de diclorometano como co-solvente teve um efeito benéfico sobre o desempenho catalítico, e no caso do (R)-(+)-limoneno permitiu que o respetivo epóxido fosse o único produto da reação formado.

No Capítulo 3, sintetizaram-se os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (**1**), BF_4 (**2**) e PF_6 (**3**)) pela reação de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ com o ligando tridentado $\text{HC}(\text{bim})_3 = \text{tris}(\text{benzimidazolil})\text{metano}$ e usaram-se estes como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas. O TOF variou entre os 70 e os 200 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ e, ao fim de 24 h de reação, o único produto reacional foi, em todos os casos, o 1,2-epoxiciclooctano. Foram ainda usados os líquidos iónicos (LIs) $[\text{BMIM}]\text{Y}$ e $[\text{BMPy}]\text{Y}$ ($\text{BIM} = 1$ -*n*-butil-3-metilimidazólio, $\text{BMPy} = 1$ -*n*-butil-3-metilpiridina; $\text{Y} = \text{BF}_4$ ou PF_6) como solventes iónicos, com a finalidade de facilitar a reciclagem dos complexos catalíticos e verificou-se que o desempenho catalítico na epoxidação do cicloocteno depende fortemente da solubilidade do catalisador nos LIs. Das doze misturas de catalisador / LI estudadas, os sistemas $\mathbf{1}/[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ e $\mathbf{1}/[\text{BMPy}]\text{PF}_6$ foram os que apresentaram uma melhor velocidade reacional aliada à melhor capacidade de reciclagem. O sistema $\mathbf{1}/[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ foi ainda testado com diferentes agentes oxidantes (TBHP aquoso, H_2O_2 aquoso e UHP) e com variadas olefinas (norborneno, ciclohexeno, estireno e α -pineno).

No Capítulo 4, sintetizaram-se os complexos de molibdénio $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (**1**), $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{HC}(\text{pz})_3)$ (**2**) ($\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3 = \text{tris}(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil})\text{metano}$, $\text{HC}(\text{pz})_3 = \text{tris}(1\text{-pirazolil})\text{metano}$), com bons rendimentos, a partir da reação no microondas do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com um equivalente do respetivo ligando. A descarbonilação oxidativa completa de **1** e **2** foi obtida pela reação com TBHP (em excesso), em 1,2-dicloroetano a 55 °C. Obteve-se $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**3**) a partir de **1** e $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(\text{Pz})_3)\}_2(\mu_2\text{-O})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**4**) a partir de **2**.

Estes quatro compostos foram investigados, pela primeira vez, como (pré)catalisadores homogéneos na epoxidação de olefinas com TBHP, usando diferentes co-solventes a 55 °C. Durante as reações catalíticas, **1** e **2** transformaram-se *in situ* nos compostos **3** e **4**, respetivamente, os quais também se demonstraram ser catalisadores estáveis. O epóxido correspondente, 1,2-epoxiciclooctano, foi o único produto de reação

obtido com rendimentos satisfatórios (em 2 h no caso do composto **2**). Realizaram-se vários testes catalíticos e estudos de caracterização para os catalisadores recuperados numa tentativa de se compreender melhor as diferenças cinéticas observadas entre os compostos preparados *in situ* durante as reações catalíticas e os preparados previamente, a partir do mesmo complexo precursor. Os diferentes resultados devem ser consequência das diferenças nas propriedades de textura dos compostos, o que pode afetar a velocidade de dissolução dos mesmos, influenciando assim o número de espécies ativas.

No Capítulo 5, que seguiu a mesma linha de pensamento do Capítulo anterior, mas agora com complexos tetracarbonilos de molibdénio, mais precisamente o $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BPM})$ (**1**), concluiu-se que este é um bom precursor catalítica na epoxidação de olefinas, em fase líquida, com TBHP como oxidante. Verificou-se que as atividades catalíticas seguiram a seguinte ordem: 1-octeno < *trans*-2-octeno < α -pineno < (R)-(+)-limoneno < *cis*-cicloocteno e, os epóxidos correspondentes foram os únicos produtos de reação obtidos, com a exceção do α -pineno e do limoneno. O TOF para a epoxidação do cicloocteno foi de $580 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1175 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é concordante com valores de TOF obtidos para outros complexos carbonilos de molibdénio também usados como precursores catalíticos na epoxidação de olefinas em condições reacionais semelhantes. Concluiu-se ainda que as atividades catalíticas diminuíram na presença de co-solventes orgânicos, segundo a sequência; 1,2-dicloroetano > nitrometano > etanol > hexano > acetonitrilo. Neste capítulo, propôs-se ainda que o complexo oxodiperoxo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{BPM})$ (**2**) podia ser o catalisador ativo formado *in situ* pela descarbonilação oxidativa de **1**, uma vez que se obtiveram cristais estáveis de **2** a partir da solução da reação recuperada após um ciclo catalítico de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com cicloocteno como substrato. Para comprovar esta hipótese realizou-se um ciclo catalítico com **2** na epoxidação do *cis*-cicloocteno, a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, e verificou-se que o desempenho catalítico deste precursor era muito semelhante ao demonstrado por **1**. Os cristais de **2** foram usados para determinação da sua estrutura por difração de raios-X.

A novidade deste trabalho concentra-se no Capítulo 6 onde se descreve a reação de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypzEA})$ (**1**) (pypzEA = etil[(3-piridin-2-il)-1H-pirazol-1-il]acetato) com água quer num autoclave Teflon revestido a aço inoxidável ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) quer num sistema de refluxo aberto. Em ambos os casos isolou-se o material híbrido $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$ (**2**) (HpypzA = [3-(piridin-2-il)-1H-pirazol-1-il]acetato), o qual foi caracterizado por

diversas técnicas, entre as quais: difração de monocristal e de raio-X de pós, FT-IR, RMN ^{13}C CP/MAS e análise elementar. Consequentemente, verificou-se que na unidade assimétrica de **2** existiam dois centros Mo^{6+} cristalograficamente distintos interligados a dois grupos HpypzA por ligações *syn-syn* Mo – O (NOO $^-$), o que promoveu a formação de uma unidade dimérica secundária de construção (SBU). A repetição periódica destes SBUs diméricos ao longo do eixo-*a* da célula unitária levou à formação do polímero híbrido unidimensional, $\infty^1[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HpypzA})]$. Os grupos pirazolilpiridina estendidos em polímeros adjacentes acomodaram-se de tal modo que se podem comparar a um fecho, gerando fortes interações π - π entre anéis adjacentes de moléculas de HpypzA. Investigou-se ainda o desempenho catalítico do composto **2** na epoxidação do Cy com TBHP ou H_2O_2 sob condições suaves (55°C) e concluiu-se que este composto é um bom catalisador quando usado o TBHP como oxidante. Verificou-se que este material híbrido continua a ser estável e a comportar-se como um catalisador heterogéneo mesmo após sofrer testes de reciclagem e de filtração.

Acredito que este trabalho contribuiu de forma significativa para a extensão da química fundamental do molibdénio, aumentando o espectro de métodos e de materiais de partida acessíveis para a química sintética inorgânica. Os estudos catalíticos demonstraram o grande potencial de aplicação dos compostos preparados como catalisadores e/ou precursores catalíticos na epoxidação de olefinas, interessantes sob o ponto de vista académico e também industrial e tecnológico.

Capítulo 8. Técnicas de síntese, caracterização e catálise

Capítulo 8. Técnicas de síntese, caracterização e catálise.....	249
8.1. Técnicas experimentais	251
Linhas de vácuo/azoto.....	251
Secagem de Solventes.....	251
Métodos de síntese	251
Refluxo	251
Microondas	251
8.2. Técnicas de Caracterização	254
Análise Química Elementar	254
Difração de raios-X.....	254
Difração de raios-X de pós (DRXP)	255
Difração de raios-X de monocristal	255
Estudos de adsorção de azoto	256
Espectroscopia de Infravermelho.....	259
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	260
Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)	261
Espectroscopia de Raman	261
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	261
Espectroscopia de RMN de Líquidos.....	261
Espectroscopia de RMN de Estado Sólido	262
Espectroscopia de Absorção de Raios-X: XAS (“X-Ray Absorption Spectroscopy”).....	263
Microscopia eletrónica	267
Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	268
Ensaio Catalítico	268
Fórmulas de cálculo de grandezas referidas ao longo do trabalho respeitantes à catálise	270
8.3. Referências	271

8.1. Técnicas experimentais

No geral, todas as operações sensíveis ao ar foram manuseadas usando técnicas Schlenk normalizadas e em atmosfera de gás inerte, recorrendo a técnicas de linha de vácuo/azoto com solventes secos por procedimentos também normalizados.

Linhas de vácuo/azoto

A linha de vácuo/azoto é constituída por uma coluna de vidro com conexões à garrafa de azoto e à bomba de vácuo. A conexão com a bomba de vácuo possui duas *traps* que estão mergulhadas num bando de azoto líquido, para condensar os gases antes que estes cheguem à bomba.

Secagem de Solventes

Os solventes foram secos por procedimentos normalizados (clorofórmio e diclorometano com CaH₂; THF, tolueno e *n*-hexano com Na/benzofenona), destilados e armazenados com peneiros moleculares de 3 Å, sob atmosfera de azoto. Os peneiros são previamente secos durante 5 h a 130 °C sob vácuo.

Métodos de síntese

Refluxo

O método do refluxo foi o mais comumente usado durante toda a investigação. Este método apresenta diversas vantagens, a saber: a reação pode decorrer durante um intervalo de tempo relativamente grande, sendo possível manter a sua temperatura sempre constante e a permanente agitação da mistura reacional faz com que a solução se mantenha homogénea. As desvantagens passam pela possibilidade de decomposição térmica dos produtos e os longos tempos de reação. A síntese por refluxo ocorre normalmente em atmosfera inerte (N₂ ou Ar) e os solventes usados têm de estar secos.

Microondas

O uso da radiação de microondas como alternativa ao aquecimento clássico tem-se mostrado uma poderosa ferramenta para o desenvolvimento de métodos novos e eficientes de síntese. Contudo, a natureza dessas radiações e o modo como elas interatuam com a matéria ainda não estão totalmente esclarecidas.

As microondas são radiação eletromagnética não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região do microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético¹.

O aquecimento por microondas, ou aquecimento dielétrico, ocorre através de dois processos, onde a energia eletromagnética é transformada em calor. O primeiro deles, chamado de rotação de dipolo, relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. As moléculas polares sob radiação de microondas tendem a reorientarem-se de acordo com a mudança rápida do campo (Figura 8.1.B). Quando se aplica uma irradiação de microondas a um material, as componentes elétricas e magnéticas mudam rapidamente ($\sim 2.4 \times 10^9$ por segundo a uma frequência de 2.45 GHz) e as moléculas não podem responder rapidamente, mudando de direção, o que eleva a fricção e, conseqüentemente, tem-se um aumento no aquecimento, Figura 8.1.C². Regra geral, substâncias polares absorvem bem microondas (como água, etanol, acetonitrilo), enquanto substâncias menos polares (como hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos) ou substâncias com momentos dipolares nulos (como CCl_4 , CO_2) absorvem microondas fracamente. Os materiais cristalinos altamente ordenados também são pouco aquecidos por microondas, uma vez que não se verifica já qualquer variação de dipolo. Substâncias como teflon e pirex são transparentes às microondas e, por isso, os recipientes de reação terem de ser transparentes (devem ainda ter uma geometria que garanta a maior intensidade do campo sobre a amostra¹⁻³.

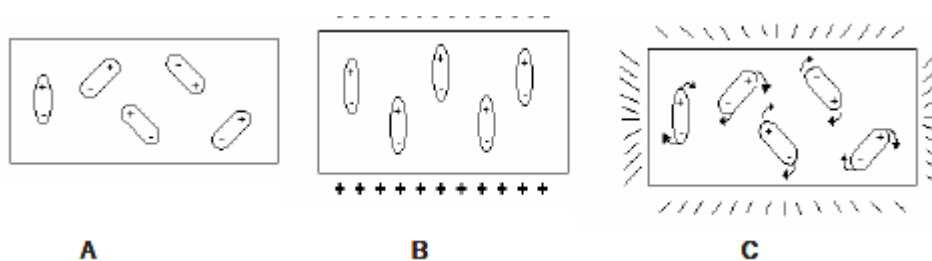


Figura 8.1. Mecanismo de transferência de energia, polarização dipolar ou Dipolo-Dipolo^{4,13}.

No segundo processo, designado por condução iônica, o calor é gerado através de perdas de fricção, que acontecem pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Essas perdas de energia dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente².

O conhecimento do mecanismo segundo o qual as microondas interagem com os dipolos moleculares permite explicar, através da polarização dipolar, o aumento da velocidade das reações sob a ação deste tipo de radiação, o que tem permitido uma maior compreensão dos verdadeiros alcances da aplicação deste método de síntese⁴.

Ao contrário do que acontece no aquecimento tradicional, a magnitude do aquecimento no caso das microondas depende das características dielétricas das substâncias. No processo de aquecimento convencional, a energia é transferida para o material, por transmissão, condução e radiação de calor, a partir das superfícies do material. Em contraste, a energia no aquecimento por microondas é libertada diretamente dos materiais, por interação molecular com o campo eletromagnético. A velocidade de aquecimento dos solventes é maior com as microondas do que com o aquecimento térmico. Esse fenómeno de sobreaquecimento pode conduzir a um aumento da temperatura de ebulição do solvente, provavelmente devido à limitada formação de centros de ebulição e ao efeito de transferência invertida do calor desde a superfície, onde estes se formam⁵.

Os primeiros relatos de reações químicas (orgânicas) conduzidas em forno de microondas doméstico surgiram em 1986 em dois trabalhos independentes de Gedye³ e Guigere⁶. Posteriormente, diversas reações com e sem solventes foram realizadas com sucesso em diferentes fornos de microondas³⁻⁹. Esta técnica tem sido apontada como um procedimento de Química Verde ou Limpa uma vez que pode não ser usado qualquer solvente na reação, o que eliminaria a necessidade de reciclar, eliminar e manipular o solvente orgânico, que muitas vezes, é tóxico, inflamável e/ou ataca a camada de ozono^{9,10}. As reações conduzidas por esta metodologia mostraram enormes vantagens em termos de rendimento, tempo e menor formação de produtos secundários.

As principais vantagens da utilização de energia de microondas sobre o aquecimento convencional para uma reação química são¹¹⁻¹³:

- a) as taxas de aquecimento numa reação onde alguma substância presente absorva bem microondas são muito maiores que no aquecimento convencional;
- b) a energia é somente absorvida pelos reagentes ou solvente (ou até seletivamente por apenas um dos constituintes da reação) uma vez que o reator é transparente;
- c) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento;

- d) a possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica.

8.2. Técnicas de Caracterização

Análise Química Elementar

As análises de molibdénio(VI) foram realizadas por ICP-OES (Plasma Acoplado Indutivamente – Espectroscopia de Emissão Atómica) no Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro (por L. Carvalho) e as análises elementares de C, H e N foram efetuadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por M. F. Lucas e M. M. Marques).

Difração de raios-X

O raios-X foi descoberto pelo físico Röntgen, em 1895, na Alemanha¹⁴. A descoberta da difração de raios-X foi efetuada por Von Laue, Friedrich e Knipping, em 1912, e é bastante importante na identificação e caracterização de sólidos, mais especificamente, na identificação de materiais cristalinos, uma vez que esta técnica fornece informações sobre a ordem atómica ou molecular a grandes distâncias, analisa quantitativamente misturas por comparação das intensidades das linhas características para cada fase cristalográfica, confirma a substituição isomórfica de uma fração de átomos por outros, através da análise dos parâmetros da célula e, finalmente, determina a estrutura de um material utilizando métodos de refinamento de Rietveld¹⁴⁻¹⁷.

O difratograma de raios-X de uma amostra pulverizada é medido com uma fonte estacionária de raios-X incidente sobre a amostra colocada num detetor móvel. Os raios-X são difratados por átomos que estejam ordenados numa matriz (cristalina) nas direções dadas pela Lei de Bragg (Equação 8.1 e Figura 8.2)

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d \text{ (hkl)}}$$

Equação 8.1. Relação de Bragg (em que n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância perpendicular entre dois planos da rede cristalina e θ o ângulo complementar d ângulo de incidência do feixe de raios-X)

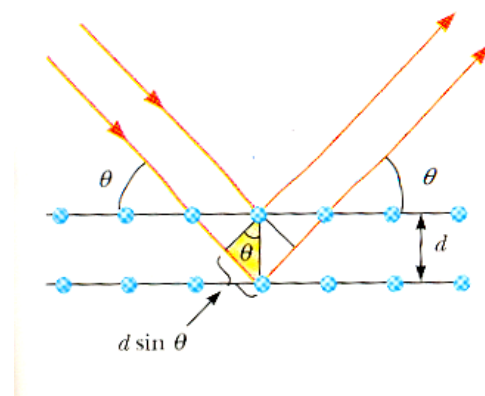


Figura 8.2. Diagrama de reflexão de raios-X incidentes numa partícula cristalina¹⁴

Os raios-X para experiências de difração no laboratório são produzidos por bombardeamento de um alvo metálicos, normalmente Cu ou Co, com um feixe de elétrons emitidos por um filamento aquecido. Este feixe vai provocar a ionização de elétrons da camada K (1s) dos átomos alvo e os raios-X são emitidos quando estas lacunas são ocupadas por elétrons das camadas L (2p) ou M (3p)¹⁴⁻¹⁷.

Difração de raios-X de pós (DRXP)

Os difratogramas de raios-X de pós foram coletados na Universidade de Aveiro, à temperatura ambiente num difratómetro Philips MPD X'Pert (radiação X Cu $K_{\alpha 1,2}$, $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), equipado com um detetor X'Celerator filtrado por Ni e um porta amostras plana, numa configuração Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). As amostras foram analisadas com um passo de $0,02^\circ$ (com um tempo de contagem de 8751 s por passo), de modo contínuo, na gama $3,5 \leq 2\theta \leq$ gama 115° . Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Difração de raios-X de monocristal

Os cristais analisados, por esta técnica, durante esta investigação, foram recolhidos manualmente do meio da recristalização e imersos imediatamente num óleo de vácuo perfluoréter FOMBLIN Y, viscoso (LVAC 140/13) da Sigma-Aldrich, de forma a evitar a degradação por evaporação do solvente. Os cristais foram colocados (separadamente) num Hampton Research CryoLoop com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados foram adquiridos num difratómetro Bruker, modelo X8 Kappa APEX II, com um detetor de

área CCD e radiação Mo K α monocromada com um filtro de grafite ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). O aparelho foi controlado pelo software APEX2 e estava equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems, modelo 700, monitorizado remotamente usando o software Cryopad. As imagens foram processadas usando o software SAINT+ e os dados corrigidos para absorção pelo método semiempírico de aquisições múltiplas implementado no SADABS. Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Estudos de adsorção de azoto

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido. Mais precisamente, pode definir-se adsorção como o enriquecimento de um dado fluido, ou o aumento da densidade desse fluido, na vizinhança da interface. A adsorção tem grande importância tecnológica. De facto, alguns adsorventes são usados em larga escala em processos de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, na separação e purificação de gases e líquidos, bem como no controlo da poluição quer em fase líquida quer em fase gasosa.

Outro aspeto que tem contribuído para a divulgação das técnicas que envolvem a adsorção, nomeadamente a adsorção de gases, é a sua utilidade para o conhecimento de propriedades como a área específica e o tipo de porosidade de materiais sólidos finamente divididos. De salientar que a área superficial de um sólido resulta essencialmente da existência de porosidade nesse sólido. Estas propriedades têm ainda uma relação direta com as aplicações destes sólidos.

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorvato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero para $P/P_0 = 0$ e uma quantidade infinita para $P/P_0 = 1$ (isto é, desde que a superfície esteja completamente molhada). Na prática, um pequeno aumento de da pressão parcial, quando $P/P_0 \approx 1$ é suficiente para que ocorra a condensação total. A forma da isotérmica pode variar significativamente com a natureza do adsorvato e do adsorvente.

De acordo com a IUPAC, existem seis tipos de isotérmicas de adsorção dependendo do mecanismo de adsorção de gases em sólidos, a saber (Figura 8.3)²¹:

- ✓ Isotérmica do tipo I: característica da adsorção em sólidos microporosos (com poros de largura inferior a 20 \AA).

- ✓ Isotérmicas do tipo II e III: característica de sólidos macroporosos (com poros de largura superior a 500 Å) ou não porosos.
- ✓ Isotérmicas do tipo IV e V: característica de sólidos mesoporosos (com poros de largura entre 20 e 500 Å).
- ✓ Isotérmica do tipo VI: característica de superfícies uniformes não porosas (isotérmica pouco frequente mas com interesse teórico).

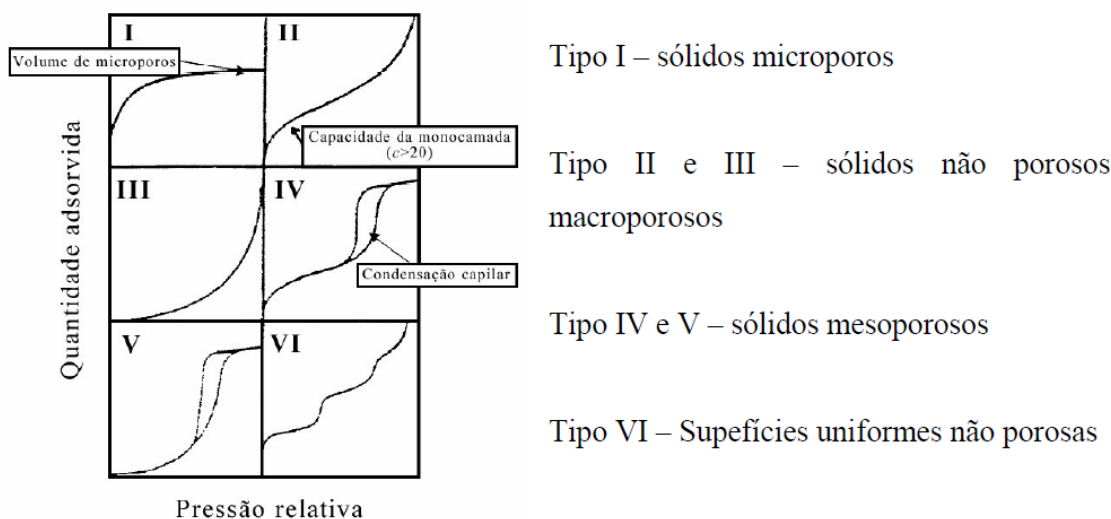


Figura 8.3. Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC²¹

As **áreas superficiais específicas** (S_{BET}) podem ser determinadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que se baseia nas seguintes hipóteses:

- i) para a primeira camada, a velocidade de evaporação é igual à velocidade de condensação;
- ii) o calor de adsorção é considerado independente da taxa de recobrimento;
- iii) não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- iv) para camadas para além da primeira, a velocidade de adsorção é proporcional à fração da primeira camada ainda vazia;
- v) a velocidade de dessorção numa dessas camadas é proporcional à quantidade de adsorvivo nela existente;
- vi) o calor de adsorção para todas as camadas excepto a primeira, é igual ao calor de liquefação do adsorvivo;
- vii) o número de camadas torna-se infinito quando $P = P_{\text{liquefação}}$

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)P}{n_m C P_0} \quad \text{Equação 8.2.}^{21}$$

Onde:

n – número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado (molg-1)
 n_m – capacidade da monocamada por grama de sólido (molg-1)
 P_0 – pressão de saturação do adsorvido gasoso, à temperatura a que é efetuado o ensaio
 C – constante experimental relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás (relacionada com a forma da isotérmica na região da validade) (8.3)

$$C = e^{(q_a - q_L)/RT} \quad \text{Equação 8.3.}^{21}$$

q_a – calor de adsorção na primeira camada
 q_L – calor de liquefação do adsorvido em todas as outras camadas

Quanto maior é o valor de C , mais a isotérmica se aproxima da forma de uma isotérmica *Tipo II* e mais rigoroso é o cálculo da área específica. Quando a equação BET é verificada, um gráfico de $P/V(P_0 - P)$ vs. P/P_0 representa uma reta. A partir do declive e ordenada na origem dessa reta, é possível calcular C e n_m . Conhecendo-se estes valores, é possível determinar a área específica através da equação 8.4.

$$S_{BET}(m^2 g^{-1}) = n_m \times N_o \times a_m \quad \text{Equação 8.4.}^{21}$$

Em que:

N_o – número de Avogadro
 a_m = área ocupada por uma molécula de gás adsorvido (m^2) (16.2 \AA^2 para o azoto)

O volume total de poros (V_p) é estimado a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção e é baseado no facto do gás condensar em líquido nos poros estreitos a pressões inferiores à pressão de vapor de saturação do adsorvente. Assumindo que os poros estão cheios com o condensado a pressões relativas elevadas, o volume total de poros pode ser calculado através da equação de Gurvitsch (Equação 8.5) :

$$V_p = n_{sat} \times V_m \quad \text{Equação 8.5.}^{21}$$

Em que,

n_{sat} = número de moles de gás adsorvido por grama de sólido quando $p \cong p_o$
 V_m = volume molar de gás adsorvido em fase líquida ($V_m = 34.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, para o azoto)

A equação BET representa uma boa correlação com muitos dados experimentais obtidos na gama de pressões parciais $0,05 < P/P_0 < 0,3$. Para valores superiores

observam-se importantes desvios devido à formação de multicamadas e/ou condensações nos poros; para valores inferiores, a quantidade adsorvida é tão pequena que o erro associado à sua quantificação é muito elevado. Qualquer vapor condensável e inerte pode ser utilizado no método BET. No entanto, as medições são mais precisas com moléculas mais pequenas e esféricas.

A área superficial específica BET (p/p_0 desde 0.03 a 0.13) e o volume total do poro foram estimados por estudos de adsorção isotérmicos de azoto medidos a -196°C , usando um aparelho de adsorção gravimétrico, equipado com uma microbalança electrónica CI MK2-M5 e com um sensor de pressão Edwards Barocel. A distribuição do tamanho dos poros (PSD) foi obtida a partir da curva de dessorção do gráfico experimental das isotérmicas usando o método BJH com a equação de Kelvin modificada e a correção da espessura estatística da película das paredes do poro.

Espetroscopia de Infravermelho

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo eléctrico da molécula como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo eléctrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espetros, ou seja, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). Os átomos numa molécula nunca estão imóveis. Se, num sistema, há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda a existir $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim, $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam $3N-5$ graus de liberdade para as vibrações. Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula.

Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmónica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são mostrados na Figura 8.4.

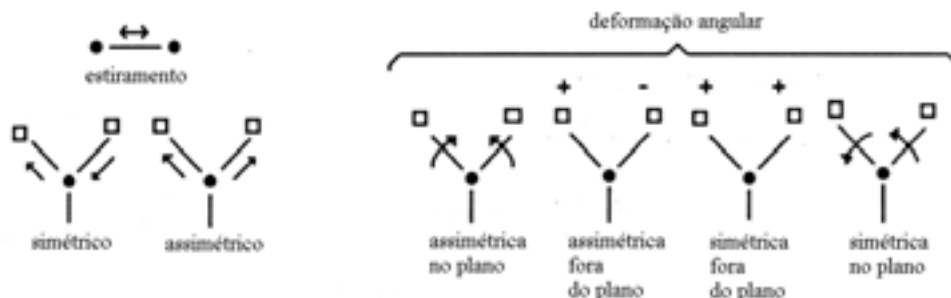


Figura 8.4. Tipos de vibração²²⁻²⁴

Numa molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e a sua atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (IR e Raman) podem ser previstas a partir da simetria das moléculas e da aplicação da teoria de grupos. Embora ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos em cada uma. Em consequência de tal facto, os espectros obtidos apresentam diferenças significativas: quando da ocorrência de um mesmo pico nos espectros Raman e no infravermelho observa-se que o seu tamanho relativo nos espectros é muito diferente. Existe, também, o caso onde um certo pico aparece num espectro e é totalmente ausente noutro. Devido a essas diferenças, a espectroscopia no infravermelho é superior em alguns casos e em outros a espectroscopia Raman oferece espectros mais úteis. De modo geral, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas complementares²²⁻²⁴.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos no modo de transmissão num espectrómetro Mattson, modelo 7000, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências da região do infravermelho médio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), com uma resolução de 2 cm^{-1} . As amostras

foram dispersas em HBr e compactadas sob pressão na forma de pastilhas. Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Espetroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

Os espectros de FT-IR por refletância atenuada (ATR) ou foram medidos no mesmo instrumento referido na técnica anterior ou num espectrômetro ótico Bruker Tensor 27, ambos equipados com um acessório Specac Golden Gate MK II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5. Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Espetroscopia de Raman

Os espectros de FT-Raman foram obtidos por um espectrômetro Bruker FT RFS-100 equipado com um laser Nd:YAG (fonte de excitação) com um comprimento de onda de 1064 nm e 4 cm⁻¹ de resolução, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências de 3600-50 cm⁻¹. A potência de excitação e o número de varrimentos foram selecionados conforme a amostra em causa (em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas).

As bandas encontram-se indicadas em número de onda (ν , cm⁻¹) com as seguintes designações de intensidades: vs – muito forte, s – forte, m – média, w – fraca, vw – muito fraca, sh – ombro.

Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O fenómeno de ressonância magnética nuclear (RMN) foi descoberto em 1947 por Felix Bloch, na Stanford University, e por Edward M. Purcell na Harvard University. Desde então a espectroscopia de ressonância magnética de alta resolução emergiu como umas das técnicas mais poderosas e utilizadas na investigação da estrutura e dinâmica de sistemas moleculares em diversas áreas da química^{16,20}.

Espetroscopia de RMN de Líquidos

O espectros de RMN de ¹H foram obtidos quer por um espectrômetro Bruker CXP-300 quer por um espectrômetro Bruker Avance DRX 300 e/ou 500, à temperatura ambiente. Os desvios químicos são referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do trimetilsilano (TMS). Nestes espectros, a intensidade do sinal é proporcional ao

número de prótons que representa e a multiplicidade do sinal (s-singlete, d-duplete, t-triplete e m-multiplete) corresponde ao número de prótons existentes na vizinhança.

Espetroscopia de RMN de Estado Sólido

A aplicação de RMN ao estado sólido veio colmatar alguns problemas colocados em RMN de líquidos, tais como, o caso de amostras insolúveis, ou que podem reagir com o solvente, e da perda da integridade estrutural do sólido quando em solução. Para além disso, fornece-nos ainda informações acerca da estrutura das amostras, principalmente quando se tratam de estruturas microcristalinas ou amorfas, para as quais as técnicas de difração de raios-X dão pouca informação. Todavia, surgem dois problemas: menor resolução e sensibilidade que no estado líquido.

As linhas espectrais em amostras líquidas são, geralmente, estreitas devido a movimentos isotrópicos rápidos. No entanto, em sólidos as linhas espectrais alargam devido a interações anisotrópicas estáticas a que os núcleos estão sujeitos. Para minimizar este efeito, existem várias técnicas que se podem usar para a realização de uma experiência de RMN de estado sólido, neste trabalho foram usadas as técnicas de MAS e o CP/MAS.

Na técnica de MAS (magic angle spinning) a amostra é posta a girar a alta velocidade segundo o ângulo mágico, cujo valor é $\theta = 54,74^\circ$, em relação ao campo aplicado, para o qual todas as interações se anulam. No caso de núcleos pouco abundantes, como o ^{13}C , o alargamento espectral é devido às interações dipolares com os prótons e as anisotropias dos desvios químicos dos próprios núcleos.

Para resolver o problema da sensibilidade, que está relacionado com a diluição natural de certos núcleos, como o ^{13}C e o ^{29}Si , Pines, Gibby e Waugh, em 1972, introduziram uma técnica de ressonância dupla conhecida como Polarização Cruzada (CP), descrita como uma forma de “remover” a magnetização de um núcleo abundante (como o ^1H) e transferi-la para um núcleo raro.

A técnica CP/MAS, polarização cruzada com rotação segundo um ângulo mágico conduz a polarizações do núcleo de ^{13}C quatro vezes maiores do que as obtidas por relaxação do spin de rede. Durante o tempo de contato a magnetização dos prótons é transferida para os carbonos. Quando o contato termina deixam de ser irradiados e observa-se a sua relaxação.

Os espectros de estado sólido (MAS – Magic Angle Spinning) de ^{29}Si e ^{13}C foram registados a 79.49 MHz e 125.76 MHz, respetivamente, num espetrómetro Bruker Avance 400/500 (9.4T).

Os espectros de ^{29}Si MAS foram obtidos com um pulso de 40° , frequência de rotação de 5.0-7.0 kHz e intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{29}Si CP MAS foram registados com um pulso de 90° , 8 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 5 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo.

Os espectros de ^{13}C CP MAS foram registados com um pulso de 90° de 3.5 ou 4.5 μs , 2 ms de tempo de contacto, frequências de rotação entre os 7.0 e os 8.5 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo. Os desvios químicos são referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do trimetilsilano (TMS). Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Espetroscopia de Absorção de Raios-X: XAS (“X-Ray Absorption Spectroscopy”)

A espetroscopia de absorção de raios-X (XAS) é conhecida desde 1920 quando Fricke e Hertz, independentemente, realizaram as primeiras experiências de XAS, embora não tenham apresentado uma descrição satisfatória para o fenómeno³⁷. Em 1930, Kronig desenvolveu corretamente as ideias fundamentais, mas a interpretação permaneceu confusa até meados de 1970, quando Sayers, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje³⁸⁻⁴¹. A esses autores seguiram-se vários outros^{20,21}, descrevendo os conceitos teóricos envolvidos na espetroscopia de absorção de raios-X, a qual compreende duas técnicas: XANES e EXAFS, as quais envolvem princípios físicos e tratamentos matemáticos distintos, além de fornecerem diferentes informações.

Um espetro de absorção de raios-X fornece informações a respeito das transições eletrónicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos eletrões localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios-X (Figura 8.5).

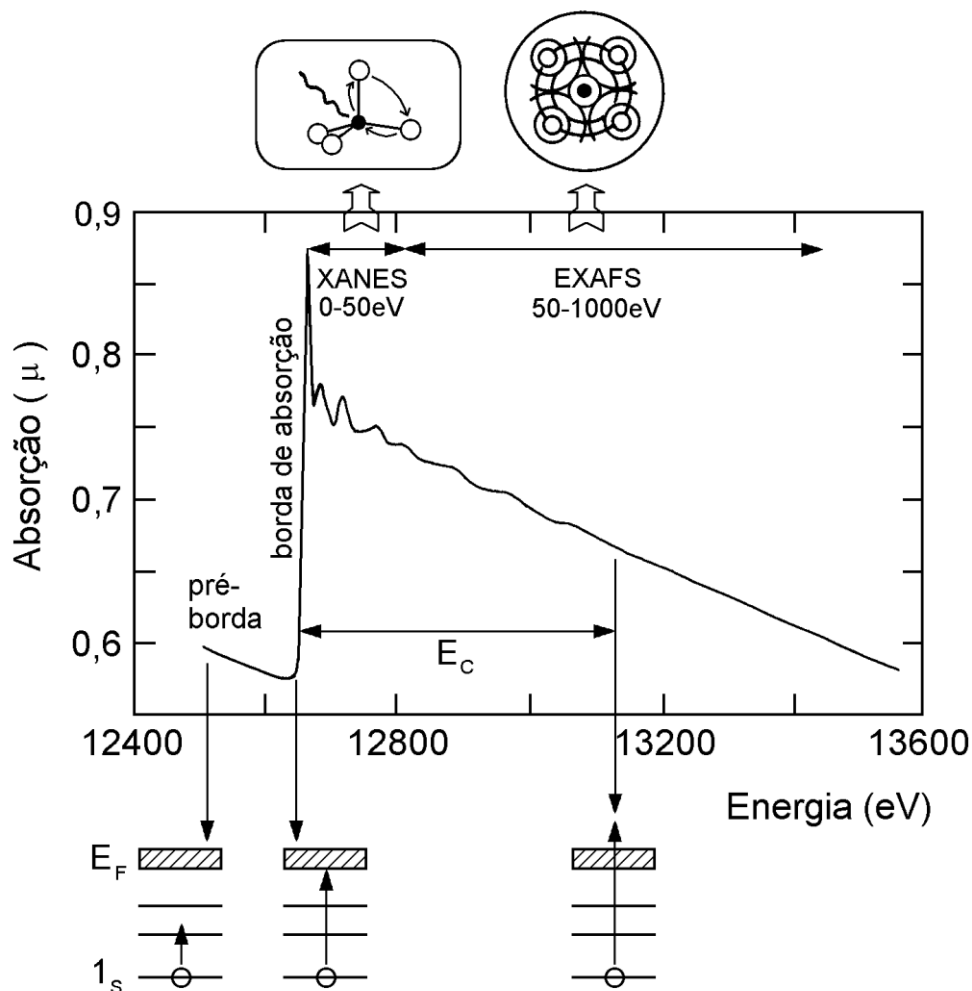


Figura 8.5. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios-X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro³⁷⁻⁴².

O espectro XAS, ilustrado na Figura 8.5, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais³⁷⁻⁴²:

- i. **região de pré-borda (pre-edge)**: referente a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;
- ii. **borda de absorção (egde)**: região caracterizada pelo rápido aumento da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
- iv. **transições para o estado do contínuo**: correspondente à absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não

localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétrão na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

iii.1. **região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*)**: está compreendida na faixa até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétrão é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaló-químicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

iii.2. **região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*)**: a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétrão é curto e os espalhamentos múltiplos tornam-se improváveis.

A recolha de dados na espectroscopia EXAFS é realizada por dois modos principais: transmissão e fluorescência. O modo de transmissão é mais utilizado para amostras concentradas enquanto a fluorescência, para amostras diluídas ou extremamente finas. Um esquema da montagem de uma linha EXAFS está ilustrado na Figura 8.6.

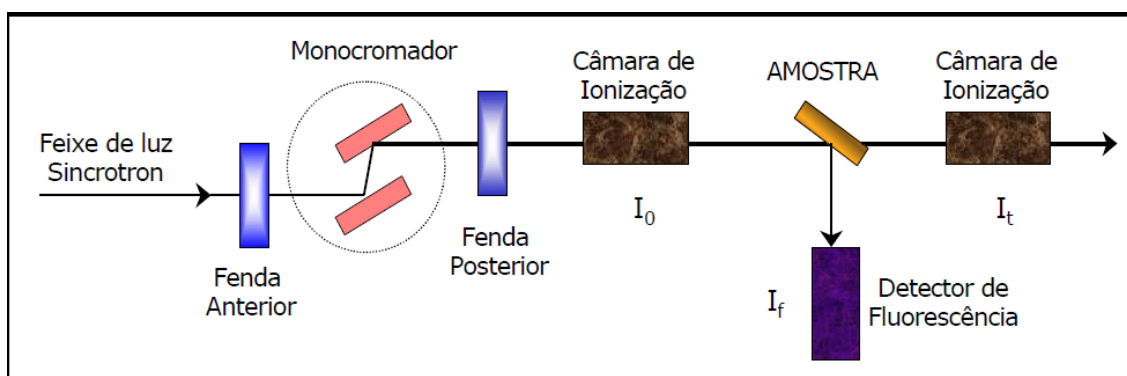


Figura 8.6. Esquema de montagem de uma linha EXAFS. Para medidas de transmissão o sinal = $\ln(I_0/I_t)$ e para o modo de fluorescência o sinal = (I_f/I_0) ³⁷⁻⁴²

A técnica EXAFS baseia-se no registo de absorção de um determinado átomo e pelos seus vizinhos. Num dado material sólido onde haja absorção pelos seus átomos, o coeficiente de absorção dos raios-X, $\mu(E)$, apresenta umas oscilações características que funcionam como uma impressão digital do átomo em questão. Estas oscilações são mais complexas quando existem átomos vizinhos de natureza diferente dado que estes funcionam como centros de dispersão da onda associada ao fotoelectrão ejetado (para um determinado λ) durante a absorção pelo átomo central, interferindo posteriormente essa onda difundida com a primeira. Este fotoelectrão pode ser considerado como uma onda esférica fotoelectrónica, com origem no átomo absorvente, que interfere com os átomos vizinhos. Estes, por sua vez, dispersam a onda fotoelectrónica inicial e emitem novas ondas. São estas interferências que geram as oscilações no espectro da absorção (Figura 8.5.). Os máximos de intensidade transmitida presentes neste tipo de espectros são o resultado da interferência construtiva e correspondem a uma distância interatómica de $\lambda/2$ enquanto os mínimos são, obviamente, devidos às interferências destrutivas. Quando os raios-X são sintonizados para uma gama de energias próximas do limiar de absorção do átomo central em análise eliminam-se as de dispersão múltiplos provenientes de átomos vizinhos mais afastados, concentrando-se o estudo nos processos de dispersão simples (retrodispersão). A fase e a amplitude desta retrodispersão é que possibilitam a identificação dos átomos vizinhos de um dado elemento por serem características quantitativas específicas de cada elemento.

Nas oscilações EXAFS, a absorção é modulada pela interferência vizinha provocando o surgimento de oscilações após a borda de absorção. Dos estudos de EXAFS podemos tirar informações sobre a organização local em torno de um elemento química, a saber: a natureza dos vizinhos, o número de vizinhos, a distância dos vizinhos, a estrutura e simetria local e a desordem local.

Após a aquisição do sinal espectral EXAFS, calcula-se a sua transformada de Fourier, que nos permite obter uma função com distribuição radial. Os máximos desta distribuição radial correspondem a esferas de coordenação dos átomos vizinhos. Cada esfera pode ser definida por um átomo ou conjunto de átomos do mesmo elemento que se situam à mesma distância do átomo absorvente. Geralmente, não se obtêm resultados que ultrapassem o raio de 5 Å do átomo em análise. Após a determinação dos átomos vizinhos do elemento em estudo, importa ainda averiguar vários parâmetros, tais como: número de coordenação, distância dos átomos vizinhos ao átomo em análise, e o factor

de Debye-Waller (σ^2) que traduz a desordem estrutural e térmica, através da simulação do espectro experimental.

Finalmente, a EXAFS está cada vez mais a tornar-se uma ferramenta poderosa na análise estruturais de sólidos e líquidos, sendo o único método espectroscópico que permite a determinação direta das distâncias interatómicas. Apesar desta técnica ter uma precisão menor do que a análise estrutural de um monocristal por difração de raios-X, tem a vantagem de nem de um monocristal precisar. Basta a presença de, pelo menos, um átomo na vizinhança do átomo alvo de estudo para a produção de oscilações EXAFS (apenas os gases monoatômicos não exibem EXAFS).

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além da fronteira de absorção de raios-X foram realizadas na estação 16.5 do *Daresbury Laboratory Synchrotron Radiation Source* (DLS RS), no Reino Unido. Ver secção experimental 2.4.1.

Microscopia eletrónica

A microscopia eletrónica é uma técnica extremamente avançada e de objetivo amplo, que vem contribuindo como instrumento capaz de produzir mudanças significativas em vários campos estabelecidos através da microscopia ótica, abrangendo diferentes áreas de conhecimento. Esta técnica permite determinar tamanho e forma de estruturas cristalinas e amorfas; inorgânicas e biológicas. No caso de amostras cristalinas, também é possível revelar a composição das partículas. De qualquer forma, a microscopia eletrónica baseia-se na interação de elétrons incidentes sobre a matéria. A diferença básica entre as duas modalidades de microscopia TEM e SEM, consiste no facto da primeira ser produzida por fotões e na segunda, por elétrons. Se tivéssemos de destacar a principal potencialidade de cada uma, podíamos dizer que:

- A microscopia eletrónica de transmissão (TEM) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empacotamento e pequenas partículas de segunda fase;
- A microscopia eletrónica de varrimento (SEM), por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.

Com a microscopia eletrónica desenvolveram-se primeiro as bases teóricas do seu funcionamento e só depois é que se construiu o primeiro aparelho. As bases teóricas

deste tipo de microscopia surgiram com o estabelecimento dos princípios da mecânica ondulatória, por Louis de Broglie, em 1923, com a apresentação da fórmula $\lambda = h/mv$ que expressa a relação entre o comprimento de onda associada a qualquer partícula de massa m , em movimento à velocidade v , através da constante de Planck, h .

Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento e os dados obtidos por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), bem como os mapas, foram obtidos usando um microscópio eletrônico de varrimento Hitachi SU-70, com o instrumento de emissão a 15 kV. As amostras foram preparadas por deposição em suportes de alumínio seguida do revestimento realizado num evaporador de carbono Emitech K 950.

Ensaio Catalíticos

Os ensaios catalíticos dos capítulos 2, 3, 4 e 6 foram realizados no grupo da Doutora Anabela A. Valente, pela Doutora Patrícia Neves, na Universidade de Aveiro.

As reações de epoxidação das diferentes olefinas foram todas realizadas em fase líquida num reator com agitação magnética (velocidade da agitação ≥ 500 rpm, para evitar limitações de transferência de massa), e imerso num banho de óleo termostizado. As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas usando um cromatógrafo de gás (Varian 3900), equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm ou CPWAX52CB, 30 m x 0.53 mm) e um detetor de ionização de chama. Os produtos foram identificados por GC-MS (HP 5890 Series II GC e HP 5970 Series Mass Selective Detector ou Trace GC 2000 Series Thermo da Quest CE Instruments GC; Thermo Scientific DSQ II) usando He como gás arrastador.

No capítulo 5, os processos de oxidação foram devidamente acompanhados por cromatografia gasosa (GC), usando um GC Chrompack CP 9001 com uma coluna capilar (25 m OPTIMA FFAP Macherey-Nagel) e um detetor de ionização de chama (FID), em intervalos regulares de 15 minutos, durante a primeira hora, depois de hora a hora até perfazer as primeiras 6 horas de reação e, por fim, foi feita a análise correspondente às 24h de reação. Quando necessário, os produtos de reação foram identificados por GC-MS (Agilent Technologies 5973 *invert* Series Mass Selective

Detetor) usando He como gás de arrasto e uma coluna capilar (30 m AT-WAX MS Grace).

Os resultados foram determinados diretamente a partir das áreas cromatográficas.

Em cada capítulo encontram-se referidas as condições específicas.

Fórmulas de cálculo de grandezas referidas ao longo do trabalho respeitantes à catálise

Os rendimentos das sínteses dos complexos foram calculados usando a seguinte fórmula:

$$\text{Rend. (\%)} = \frac{\text{massa do complexo } i}{(\text{número de moles do reagente limitante}) \times (\text{massa molar do complexo } i)} \times 100$$

A concentração do substrato S (C_{Sub}) relaciona-se com a área do seu pico cromatográfico (A_{Sub}) através do factor de resposta relativo ao padrão (Pad), de acordo com a equação seguinte:

$$\frac{C_{\text{Sub}}}{C_{\text{pad}}} = f \times \frac{A_{\text{Sub}}}{A_{\text{pad}}}$$

As expressões usadas para o cálculo da conversão do substrato (C_{Sub}), seletividade para o produto (Sel_{Prod}), o rendimento em produto ($\text{Rend}_{\text{Prod}}$) e o TON e TOF para o tempo reacional t , são as seguintes:

$$C_{\text{Sub}}(\%) = \frac{(\text{n}^{\circ} \text{ moles inicial Sub} - \text{n}^{\circ} \text{ moles Sub no instante } t)}{\text{n}^{\circ} \text{ moles inicial Sub}} \times 100$$

$$\text{Sel}_{\text{Prod}}(\%) = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ moles Prod no instante } t}{\text{n}^{\circ} \text{ moles total de produtos formados}} \times 100$$

$$\text{Rend}_{\text{Prod}}(\%) = \frac{C_{\text{Sub no instante } t}(\%) \times \text{Sel Prod no instante } t(\%)}{100}$$

TON ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}$) [“turnover number”, que traduz o número de ciclos catalíticos para um determinado processo] e TOF ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$) [“turnover frequency”, definido como o número de moles de produto por grama de catalisador e por unidade de tempo] para o instante t :

$$\text{TON} = \frac{(\text{n}^{\circ} \text{ moles inicial Sub} - \text{n}^{\circ} \text{ moles Sub no instante } t)}{\text{n}^{\circ} \text{ moles inicial Mo}}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t}$$

8.3. Referências

1. Zlotorzynski, A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1995**, 25, 43.
2. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; Introduction to Microwave Sample Preparation, ACS Professional Reference Book: Washington, D.C., **1988**.
3. Abramovich, R.; *A. Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, 23, 683.
4. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J.; *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279.
5. Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R.; *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1.
6. Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G.; *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945.
7. Caddick, S.; *Tetrahedron* **1995**, 51, 10403.
8. Bose, A. K.; Banik, B. K.; Lavlisnkaia, N.; Jayaraman, M.; Manhas, M. S.; *CHEMTECH* **1997**, 27, 18.
9. Varma, R. S.; *Green Chem.* **1999**, 1, 43.
10. Sanseverino, A. M.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 102.
11. Langa, F.; De La Cruz, P.; De La Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Díez-Barra, E.; *Comtemp. Org. Synth.* **1997**, 4, 373.
12. Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S. J.; Mingos, D. M. P.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213.
13. Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; Texier-Boullet, F.; Jacquault, P.; Mathé, D.; *Synthesis* **1998**, 1213.
14. Smart L.; Moore E.; Solid state chemistry: an introduction, 2^a ed., Chapman & Hall, London, **1995**, 79
15. Bish D. L. & Post J. E., Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy, **1989**, 20
16. Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction; Addison-Wesley Publications Company Inc., Massachussts, **1978**
17. David, W. I. F.; Shankland, K.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Structure Determination from Powder Diffraction Data, Oxford Univrtsity Press, New York, **2002**.
18. Marler B; Oberhagemann U.; Vortmann S.; Gies H.; Microporous Mater 6, **1996**, 375
19. Kittel C.; Introduction to Solid State Physics, 7^a ed., John Wiley & Sons, New York **1996**.
20. H. P. Klug, L. E. Alexabder. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
21. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, Surface area and Porosity, Academic Press, London, **1982**.
22. W. Demtröder, Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation, 2nd ed., Springer, N.Y., **1996**.
23. H. Haken, H. C. Wolf, Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, Springer, Berlin, **1995**.
24. R. Eisberg, R. Resnick, Física Quântica, Cap. 11, Campus, RJ, **1979**.
25. R.R.B. Correia, P.Alcantara Jr., S.L.S.Cunha; *Chem. Phys. Lett.* 1999, 313, 553.
26. Gil, V.; Geraldés C.; Ressonância magnética nuclear, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1986**.
27. Harris R. K.; Nulear magnetic spectroscopy, Longman Scientif & Technical, Essex, **1986**.
28. Voelkel R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1468.

29. Hays G. R.; *Analyst* **1982**, 107, 241.
30. Sefcik M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2164.
31. Anderson M. W.; Klinowski J.; *Nature* **1989**, 339, 200.
32. Munson E. J.; Ferguson D. B.; Kheir A.A.; Haw J. F.; *J. Catal.* **1992**, 136, 504.
33. Anderson M. W.; Klinowski J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 10.
34. Engelhard g. & MichelD.; High-resolution soli-state NMR of silicates and zeolites, New York, **1987**.
35. Barrier P. J.; Klinowski J.; *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5974
36. Rocha J.; Klinowski J.; Adams J. M.; *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3091
37. Teo, B. K., Joy, D.C. EXAFS spectroscopy: techniques and applications. New York : Plenum Press, **1981**.
38. Sayers, D. E., Stern, E. A., Lytle, F. W.; *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
39. Stern, E. A.; *Phys. Rev.* **1974**, 10, 3027.
40. Lytle, F. W., Sayers, D. E., Stern, E. A.; *Phys. Rev.* **1975**, 11, 4825.
41. Stern, E. A., Sayers, D. E., Lytle, F. W.; *Phys. Rev.* **1975**, 11, 4836.
42. Ashley, C. A., Doniach, S.; *Phys. Rev.* **1975**, 11, 1279.
43. Gonçalves, M. L. S. S.; Métodos Instrumentais para Análise de soluções; 3ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, **1996**.
44. Boss, C. B.; Fredeen, K. J.; Concepts, instrumentation, and techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Perkin Elmer, USA, **1989**.
45. Flewitt; P. E. J.; Wild, R. K.; Microstructural characterization of metals and alloys. Institute of Metals, London, **1986**.
46. Vékey, K.; *J. Chromatogr. A* **2001**, 921, 227.
47. Ardrey, R. E.; Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction, Wiley: Huddersfield, **2003**.
48. Kitson, F. G.; Larsen, B. S.; McEwen, C. N.; Gas Chromatography and Mass Spectrometry - A Pratical Guide, Academic: London, **1996**.
49. Neto, F. R. A; Nunes, D. S. S.; Cromatografia: Princípios e Técnicas Afins, Editora Interciência: Rio de Janeiro, **2003**.